

**Synthese und Eigenschaften ternärer
und quaternärer Alkalimetallacetylide**

I n a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Heinrich Billetter
aus Köln

Köln 2010

Druck: copy team cologne GmbH, Köln

Berichterstatter:

Prof. Dr. Uwe Ruschewitz

Prof. Dr. Gerd Meyer

Tag der mündlichen Prüfung:

19.04.2010

*“Deus, dona mihi serenitatem accipere res quae non possum mutare, fortitudinem
mutare res quae possum, atque sapientiam differentiam cognoscere.”*

Reinhold Niebuhr

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juli 2005 bis Dezember 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Uwe Ruschewitz danke ich herzlich für seine Unterstützung sowie für sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Kurzzusammenfassung

Durch die Reaktion von in flüssigem Ammoniak suspendiertem Natrium mit AC_2H ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) und anschließendem Erhitzen des Rückstandes im dynamischen Vakuum konnten die Interalkalimetallacetylide KNaC_2 und RbNaC_2 dargestellt werden. Die Kristallstrukturen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt.

KNaC_2 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma und ist damit, bei Reduktion der C_2^{2-} -Hantel auf deren Schwerpunkt, isotyp zu dem Interalkalimetallchalkogenid KNaS . Auch RbNaC_2 zeigt strukturelle Ähnlichkeiten zum entsprechenden RbNaS , kristallisiert aber orthorhombisch in der Raumgruppe Pmmn . Erst durch eine Phasenumwandlung erster Ordnung bei 100°C bildet sich die zu RbNaS isotype tetragonale Struktur in der Raumgruppe P4/nmm . Je vier Natrium- und fünf Kaliumionen koordinieren in KNaC_2 um eine C_2^{2-} -Hantel in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas, während die Alkalimetallionen in RbNaC_2 ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma bilden. Die Basis des quadratischen Antiprismas wird aus Natriumionen gebildet und ist in der Raumtemperaturmodifikation leicht gewinkelt. Erst in der Hochtemperaturmodifikation, in der sich die C_2^{2-} -Hantel senkrecht zur Basis ausrichtet, wird die Basis zu einem perfekten planaren Quadrat.

Die ternären Übergangsmetallacetylide A_2PdC_2 ($\text{A} = \text{Na-Rb}$) konnten durch sorgfältigen Luftausschluß und wiederholtes Vermengen und Heizen der Edukte als farbige Pulver erhalten werden. Mittels diffuser Reflexion konnten die direkten Bandlücken optisch bestimmt werden. Neutronenbeugungsuntersuchungen lieferten sehr präzise Kristallstrukturdaten, die Bandstrukturechnungen auf LMTO-Niveau (Linear Muffin Tin Orbital) ermöglichten.

Die Umsetzung des Interalkalimetallacetylids KNaC_2 mit Palladium führte bei 280°C zu den beiden ternären Verbindungen Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 . Wählt man als Reaktionstemperatur 300°C , erhält man im Röntgenpulverdiffraktogramm ausschließlich Reflexe, die anscheinend K_2PdC_2 zugeordnet werden können. Allerdings ergeben sich dabei deutlich veränderte Gitterkonstanten im Vergleich zur reinen Verbindung. Eine Erklärung für dieses Ergebnis ist, dass sich das kleinere Natriumion durch einen diffusionskontrollierten Prozess in das Kristallgitter der Kaliumverbindung einlagert, und es somit zu einer Mischkristallbildung kommt.

Versuche, aus Alkalimetallacetylid und Brommethan durch mechanische Aktivierung eine neue Kohlenstoffmodifikation darzustellen, führten nach Auswaschen des Alkalimetallbromids zu einem schwarzen, glänzenden Pulver, welches röntgenamorph und ohne Bande im Ramanspektrum war und somit nicht näher strukturell charakterisiert werden konnte.

Abstract

By reaction of sodium with AC_2H ($A = K, Rb$) suspended in liquid ammonia and subsequent heating of the remaining residue in dynamic vacuum the interalkaline metal carbides $KNaC_2$ und $RbNaC_2$ were synthesized. The crystal structures were determined by X-ray powder diffraction.

$KNaC_2$ crystallizes in the orthorhombic space group $Pnma$, which is likewise found in the interalkaline chalcogenide $KNaS$. $RbNaC_2$ also shows structural similarities to the corresponding $RbNaS$, but differently it crystallizes in the orthorhombic space group $Pmmn$. The tetragonal space group $P4/nmm$ however, that is found for $RbNaS$, is realized in a high-temperature modification of $RbNaC_2$ after a first order phase transition at $100^\circ C$. In $KNaC_2$ C_2^{2-} -dumbbells are surrounded in a trigonal prismatic tricapped way by four sodium and five potassium ions, in $RbNaC_2$ a square antiprism monocapped coordination sphere is found. The base of the square antiprism consists of four sodium ions and is slightly angulated. It gets a perfect square in the high temperature modification in which the C_2^{2-} -dumbbells are orientated perpendicular to the base.

Coloured ternary transition metal acetylides A_2PdC_2 ($A = Na-Rb$) were synthesized by careful exclusion of air and reiterate mixing and heating. By diffuse reflectivity the direct band gap could be optically determined. Neutron powder diffraction provided accurate crystal structure data, which made band structure calculations within the LMTO (Linear Muffin Tin Orbital) method possible.

By the reaction of interalkaline metal acetylide $KNaC_2$ with palladium at $280^\circ C$ both ternary compounds Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 were synthesized. Choosing the slightly higher reaction temperature of $300^\circ C$ powder diffraction patterns gave reflections, which could only be indexed in the larger unit cell of K_2PdC_2 . But the resulting lattice parameters differ significantly from the pure compound. One possible explanation of this result is a diffusion embedding of the smaller alkaline metal sodium into the lattice of the potassium compound forming a solid solution.

Attempts to recover a new modification of carbon by mechanical activation of a mixture of alkaline metal acetylide and bromomethane led after leaching of the alkaline metal bromide to a black, lustrous powder, which was amorphous to X-rays and gave no signals in the Raman spectra. Therefore it could not be further characterized structurally.

1. Inhaltsverzeichnis

1.	Inhaltsverzeichnis	1
2.	Einleitung und Aufgabenstellung	3
2.1.	Die stoffliche Einordnung ternärer Übergangsmetallacetylide.....	3
2.1.1.	Binäre Carbide.....	3
2.1.2.	Alkalimetallacetylide.....	5
2.1.3.	Interalkalimetallacetylide	6
2.1.4.	Ternäre Übergangsmetallcarbide.....	6
2.1.5.	Ternäre Übergangsmetallacetylide.....	7
2.1.6.	Quaternäre Übergangsmetallcarbide	8
2.2.	Aufgabenstellung	8
3.	Allgemeines zu den Synthesen und Untersuchungsmethoden	9
3.1.	Zu den Synthesen	9
3.2.	Untersuchungsmethoden	9
3.2.1.	Röntgenbeugung am Pulver	9
3.2.2.	Pulverbeugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung	10
3.2.3.	Neutronenbeugung am Pulver	10
3.2.4.	Raman- und IR-Spektroskopie	11
3.2.5.	UV/Vis-NIR-Spektroskopie in diffuser Reflexion.....	11
3.2.6.	DTA/TG-Untersuchungen.....	11
3.3.	Software	11
4.	Ergebnisse und Diskussion	13
4.1.	Binäre Alkalimetallacetylide.....	13
4.2.	Interalkalimetallacetylide.....	14
4.2.1.	KNaC ₂	14
4.2.1.1.	Synthese.....	14
4.2.1.2.	Kristallstruktur.....	14
4.2.1.3.	Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen	22
4.2.1.4.	DTA/TG-Messungen	22
4.2.2.	RbNaC ₂ -I.....	23
4.2.2.1.	Synthese.....	23
4.2.2.2.	Kristallstruktur.....	23
4.2.2.3.	Ramanspektroskopische Untersuchungen	29

4.2.2.4. Temperaturabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen	30
4.2.3. RbNaC ₂ -II.....	34
4.2.3.1. Kristallstruktur.....	34
4.3. Ternäre Alkalimetallübergangsmetallacetylide	40
4.3.1. Synthese.....	40
4.3.2. Kristallstrukturen	40
4.3.3. Bestimmung der Bandlücken	42
4.4. Quaternäre Alkalimetallübergangsmetallacetylide	44
4.4.1. Synthese.....	44
4.4.2. Ramanspektroskopische Untersuchungen	46
4.5. Raumbedarf des Acetylid-Anions	47
4.6. Weitere Versuche	50
4.6.1. Versuche zur Synthese von A'A''C ₂ (A' = Rb, A'' = K; A' = Cs, A'' = Na-Rb)..	50
4.6.2. Versuche zur Synthese von C(C ₂) ₂ aus A ₂ C ₂ und CBr ₄	50
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	52
6. Experimenteller Teil	54
6.1. Verwendete Chemikalien	54
6.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von A ₂ C ₂ (A = Na-Cs).....	55
6.3. Arbeitsvorschrift zur Darstellung von KNaC ₂	55
6.4. Arbeitsvorschrift zur Darstellung von RbNaC ₂	56
6.5. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von A ₂ PdC ₂ (A = Na-Cs)	56
6.6. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von A ₂ PtC ₂ (A = Na-Cs)	56
6.7. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von A'A''PdC ₂ (A'/' = Na-Rb).....	57
7. Literatur	58
8. Anhang.....	61
8.1. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen	61
8.2. Schwingungsspektren.....	85
8.3. DTA/TG-Messungen	88

2. Einleitung und Aufgabenstellung

2.1. Die stoffliche Einordnung ternärer Übergangsmetallacetylide

Ternäre Übergangsmetallacetylide lassen sich der Verbindungsklasse der Carbide zuordnen, die erstmals 1796 von de Fourcroy eingeführt wurde [1]. Demnach sind Carbide Kohlenstoffverbindungen, bei denen Kohlenstoff den elektronegativen Bindungspartner darstellt [2, 3]. Damit gehören Verbindungen wie Kohlendioxid nicht zu den Carbiden. Üblicherweise geht man vom Vorliegen eines Metalls oder Halbmetalls neben Kohlenstoff aus, weshalb Kohlenwasserstoffe wie Methan per Konvention nicht als Carbide bezeichnet werden. Liegt neben Kohlenstoff nur ein weiteres Element vor, spricht man von einem binären, bei zwei weiteren Elementen von einem ternären und bei drei weiteren Elementen von einem quaternären Carbid.

2.1.1. Binäre Carbide

Die Größe der Elektronegativitätsdifferenz der einzelnen Bindungspartner entscheidet über den sich ausbildenden Bindungstyp. So sind drei Gruppen von Carbiden bekannt:

1. Kovalente Carbide

Dabei handelt es sich um Verbindungen aus Elementen mit sehr ähnlicher Elektronegativität, so dass sich fast ausschließlich kovalente Bindungen ausbilden. Zu den kovalenten Carbiden gehören die extrem harten und chemisch äußerst stabilen Werkstoffe Siliziumcarbid SiC [4] und Borcarbid B_4C [5].

2. Metallische Carbide

Bei den metallischen Carbiden liegen mittlere Elektronegativitätsdifferenzen vor. Sie sind, wie der Name schon vermuten lässt, durch metallische Eigenschaften wie metallischen Glanz und elektrische Leitfähigkeit charakterisiert. Es lassen sich drei Unterklassen unterscheiden. In den so genannten Einlagerungscarbiden besetzt Kohlenstoff die Oktaederlücken einer dichtesten Kugelpackung aus Metallatomen. Typische Vertreter dieser Einlagerungscarbide sind Carbide mit den Übergangsmetallen der vierten, fünften und sechsten Periode. Dazu gehören z.B. Titancarbid TiC und Vanadiumcarbid VC , die im NaCl -Typ kristallisieren [6] und die ebenfalls wie die oben

genannten kovalenten Carbide eine außerordentliche Härte sowie chemische Stabilität aufweisen.

Bei Metallen, deren Atomradius so klein ist ($r_M < 1,35 \text{ \AA}$), dass der Kohlenstoff nicht mehr in die Zwischengitterplätze der dichtesten Kugelpackung passt ($r_C/r_M < 0,57$), kommt es zu Verzerrungen im Metallgitter und komplizierteren Stöchiometrien (z.B. beim Eisencarbid Fe_3C [7] und bei den Mangancarbiden Mn_{23}C_6 , Mn_5C_2 und Mn_7C_3 [8]). Sie zeigen eine erhöhte chemische Reaktivität.

Die dritte Unterklasse wird durch die Carbide der Seltenerd-Elemente gebildet. In ihnen liegt der Kohlenstoff meist als C_2^{2-} -Ion. Sie sind die chemisch reaktivsten Vertreter der metallischen Carbide. Es sind unter anderem Verbindungen der Zusammensetzung MC_2 (z.B. Lanthancarbid LaC_2 und Erbiumcarbid ErC_2 [9]) und M_2C_3 (besser beschrieben als $\text{M}_4(\text{C}_2)_3$; z.B. Praseodymcarbid Pr_2C_3 [10]) bekannt.

3. Ionische Carbide

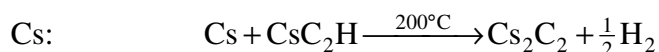
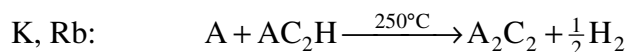
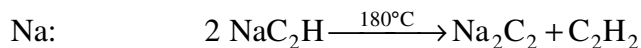
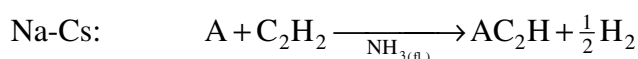
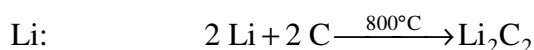
Elemente mit sehr hoher Elektronegativitätsdifferenz bilden ionische Bindungen aus und werden als ionische oder salzartige Carbide bezeichnet. Sie sind überwiegend farblos, elektrische Isolatoren und chemisch äußerst reaktiv. Aufgrund des basischen Charakters des Kohlenstoffanions sind sie zudem stark hydrolyseempfindlich und setzen bei Kontakt mit protischen Lösemitteln in einer Säure-Base-Reaktion entsprechende Kohlenwasserstoffe frei. Auch hier kann man die Verbindungen in drei weitere Unterklassen differenzieren, wobei man die Einteilung anhand der Hydrolyseprodukte vornimmt. So setzen die Methanide wie z.B. Aluminiumcarbid Al_4C_3 [11] oder Berylliumcarbid Be_2C [12] Methan frei. In ihnen liegt Kohlenstoff als isoliertes C^{4-} -Ion vor. Die Acetylide wie der bekannteste Vertreter der Carbide überhaupt, Calciumcarbid CaC_2 [13] und z.B. Natriumacetylid Na_2C_2 [14], besitzen C_2^{2-} -Hanteln und setzen bei ihrer Hydrolyse Acetylen frei. Der einzige Vertreter der Allenide, der bislang strukturell charakterisiert wurde, ist Magnesiumsesquicarbid Mg_2C_3 [15]. In ihm liegt ein C_3^{4-} -Anion vor, und als Hydrolyseprodukt wird Allen bzw. Propin beobachtet.

Zusätzlich zu den bereits genannten Carbiden existieren Verbindungen, bei denen das Kohlenstoffanion durch das Vorhandsein von Wasserstoffatomen teilweise gesättigt ist. Beispiele hierfür sind Natriumhydrogenacetylid NaC_2H [16], das als Vorstufe von Na_2C_2 dient, und Natriumpropinid NaC_2CH_3 [17].

Zur Vervollständigung müssen in diesem Zusammenhang noch die Metallfulleride (z.B. Natriumfullerid Na_3C_{60} [18]) und die Intercalationsverbindungen des Graphits (z.B. Kaliumgraphit KC_8 [19]) genannt werden. Als weitere Metall-Kohlenstoffverbindungen seien noch permetallierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise das perlithiierte Benzol Li_6C_6 [20] erwähnt.

2.1.2. Alkalimetallacetylide

Die binären Alkalimetallacetylide sind bereits umfassend untersucht worden. Die Synthesen wurden erstmals Ende des 19. Jahrhunderts von Moissan beschrieben [21-23]. Während Li_2C_2 aus den Elementen darstellbar ist, ist für die Alkalimetalle höherer Ordnungszahl die Synthese des Alkalimetallhydrogenacetylds als Zwischenprodukt erforderlich.



Die binären Alkalimetallacetylide kristallisieren mit einer großen strukturellen Vielfalt. Im Fall von Rb_2C_2 und Cs_2C_2 liegen bei Raumtemperatur sogar zwei verschiedene Modifikationen vor. Li_2C_2 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Immm (Rb_2O_2 -Typ) [24]. Neuere Untersuchungen zu Na_2C_2 haben gezeigt, dass bei milderer Reaktionstemperaturen zwischen 80° und 150°C aus NaC_2H eine zu Li_2C_2 isotype Modifikation entsteht [25]. Die bei Reaktionsbedingungen von über 150°C stabilere Modifikation von Na_2C_2 kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $\text{I4}_1/\text{acd}$ und ist isotyp zu K_2C_2 [14]. Von der Kaliumverbindung ist bisher keine weitere, bei Raumtemperatur stabile Modifikation bekannt. Sowohl Rb_2C_2 als auch Cs_2C_2 liegen bei Raumtemperatur in zwei Modifikationen vor: in der hexagonalen Raumgruppe $\text{P}\bar{6}2\text{m}$ (Na_2O_2 -Typ) und in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma, die strukturell mit dem PbCl_2 -Typ verwandt ist [26]. Die Alkalimetallacetylide Li_2C_2 , Na_2C_2 und K_2C_2 wandeln sich bei höheren Temperaturen

(500°C (Li_2C_2), 300°C (Na_2C_2) und 150°C (K_2C_2)) in eine kubische Hochtemperaturmodifikation mit der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (CaF_2 -Typ) um. Rb_2C_2 und Cs_2C_2 zeigen bei hohen Temperaturen keine Phasenumwandlung, sondern zersetzen sich schon ab 250°C. Lediglich für die hexagonale Modifikation von Rb_2C_2 wird in der Literatur über eine Tieftemperaturmodifikation berichtet, die sich triklin indizieren ließ, aber nicht weiter strukturell charakterisiert werden konnte [26].

Binäre Acetylide lassen sich ferner sehr leicht über die charakteristische Schwingungsfrequenz der C-C-Dreifachbindung um 1850 cm^{-1} im Ramanspektrum nachweisen. Binäre Alkalimetallacetylide stellen wichtige Ausgangsverbindungen zur Darstellung ternärer Platin- und Palladiumacetylide dar.

2.1.3. Interalkalimetallacetylide

R. Nesper gelang 1988 erstmals die Synthese der Interalkalimetallacetylide NaLiC_2 und KLiC_2 [27]. Im Gegensatz zu den binären Verbindungen Na_2C_2 und K_2C_2 konnten sie direkt aus den Elementen unter inerten Bedingungen bei 930°C dargestellt werden. Während NaLiC_2 aufgrund von Zwillingsbildung strukturell nicht vollständig charakterisiert werden konnte, wurden für KLiC_2 farblose Kristalle erhalten, die in der Raumgruppe Pmmn kristallisieren. Damit bilden sie innerhalb der Alkalimetallacetylide einen eigenen Strukturtyp. T. Wallraff synthetisierte 2005 mit KNaC_2 ein weiteres Interalkalimetallacetylid [28]. Dies gelang durch Mischen von Kaliumhydrogenacetylid mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium und anschließender Umsetzung in einem Röhrenofen bei 180°-220°C. Als Nebenprodukt entstand dabei jedoch immer Na_2C_2 . Die Verbindung KNaC_2 kristallisiert, wie die beiden binären Alkalimetallacetylide Rb_2C_2 und Cs_2C_2 , orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma . Analog zur Synthese der ternären Platin- und Palladiumacetylide stellen die Interalkalimetallacetylide Ausgangsverbindungen zur möglichen Synthese der entsprechenden quaternären Verbindungen dar.

2.1.4. Ternäre Übergangsmetallcarbide

Ternäre Übergangsmetallcarbide sind seit längerem mit Erdalkalimetallen, Aluminium und Seltenerdmetallen bekannt (z.B. $\text{Ca}_4\text{Ni}_3\text{C}_5$ [29], AlTi_3C [30] oder $\text{Gd}_3\text{Mn}_2\text{C}_6$ [31]). Eine strenge Einteilung der ternären Übergangscarbide in kovalente, ionische oder metallische Carbide ist nicht mehr möglich. Sie bestehen meist aus kovalent und polymer aufgebauten Übergangsmetall-Kohlenstoff-Netzwerken, in die Seltenerd-, Calcium- oder Aluminium-

kationen eingelagert sind. Das Kohlenstoffanion liegt hierbei in unterschiedlichster Form vor. So kann er isoliert (z.B. im YCoC [32]) oder als C₂-Einheit mit Einfach- (z.B. im β -ScCrC₂ [33]) oder Doppelbindung (z.B. im Y₂FeC₄ [34]) vorliegen. Das Vorliegen einer C-C-Dreifachbindung war bis 1997 in lediglich einer Verbindung, nämlich dem schon erwähnten Ca₄Ni₃C₅, strukturell nachgewiesen worden. Neben der Acetylideinheit liegen in der Verbindung zusätzlich isolierte Kohlenstoffanionen vor.

2.1.5. Ternäre Übergangmetallacetylide

1997 gelang Ruschewitz et. al. erstmals die Darstellung von ternären Übergangmetallacetylidern der Summenformel Na₂MC₂ (M = Pd, Pt) [35]. In den folgenden Jahren gelang die Synthese der isotypen Verbindungen A₂MC₂ (A = K-Cs, M = Pd, Pt) [36, 37].

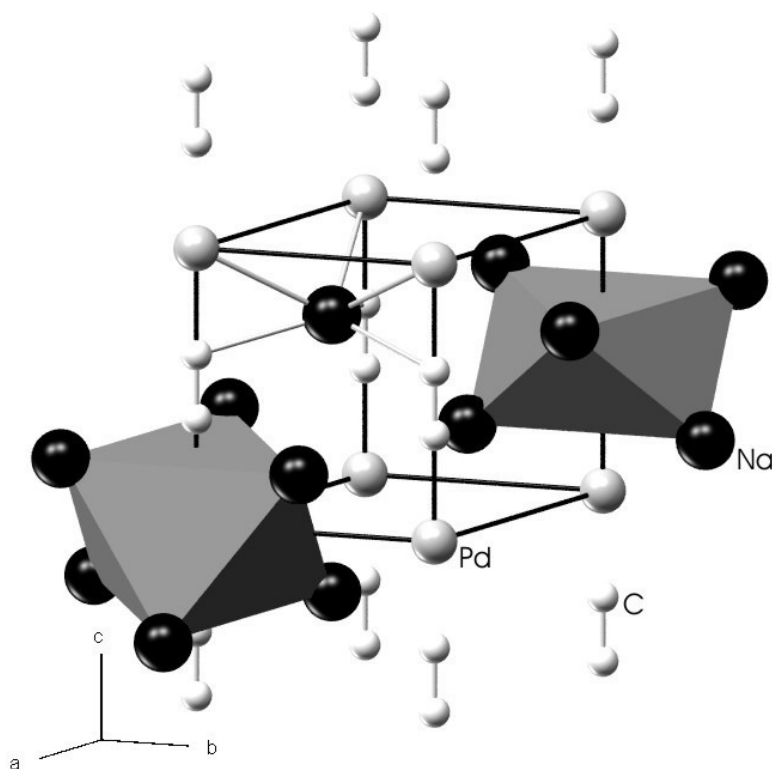


Abbildung 2.1: Die Elementarzelle von Na₂PdC₂, exemplarisch für die ternären Übergangmetallacetylide der Zusammensetzung A₂MC₂ (A = Na-Cs, M = Pd, Pt). Die Koordinationspolyeder um Pd bzw. eine C₂-Hantel sind grau hervorgehoben.

Ternäre Platin- und Palladiumacetylide sind in der Literatur als schwarze Verbindungen beschrieben. Bandstrukturechnungen auf LMTO-Niveau (Linear Muffin Tin Orbital) charakterisieren sie als Halbleiter mit sehr geringen indirekten Bandlücken. T. Wallraff konnte aber nachweisen, dass reines Na₂PdC₂ eine rote Farbe aufweist [28].

In rascher Folge gelang Ruschewitz et. al. in den nachfolgenden Jahren zudem die Synthese und strukturelle Aufklärung ternärer Übergangsmetallacetylide der Zusammensetzung $A\text{AgC}_2$ ($A = \text{Li-Cs}$) [38], $AAu\text{C}_2$ ($A = \text{Li-Cs}$) [39] und $ACu\text{C}_2$ ($A = \text{Na-Cs}$) [40]. Alle ternären Übergangsmetallacetylide besitzen als gemeinsames Strukturmotiv $\left[\overset{1}{\infty} \left[M \left(C_{2/2}^{2-} \right) \right] \right]$ -Ketten, die durch das jeweilige Alkalimetall separiert werden. Im Gegensatz zu den ternären Platin- und Palladiumacetyliden sind die Silber-, Gold- und Kupferverbindungen jedoch elektrische Isolatoren. Die Übergangsmetalle Cu, Ag und Au liegen in der Oxidationsstufe +1 vor.

2.1.6. Quaternäre Übergangsmetallcarbide

An quaternären Verbindungen mit Kohlenstoff ist eine breite Palette an Silicid- (z.B. DyFe_2SiC [41, 42]) und Boridcarbiden (z.B. $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{C}_{0.95}\text{B}_{0.05}$ [43]) bekannt. Ferner sind zahlreiche η -Carbide (z.B. $\text{Ta}_3\text{CrAl}_2\text{C}$ [44] und $\text{Ta}_3\text{CoAl}_2\text{C}$ [45]) beschrieben. Quaternäre Alkalimetall-Übergangsmetallcarbide sind bisher unbekannt.

2.2. Aufgabenstellung

Auf dem Gebiet der Alkalimetallpalladium- und -platinacetylide sollten in der vorliegenden Arbeit neben dem durch T. Wallraff während seiner Examensarbeit synthetisierten roten Na_2PdC_2 weitere farbige Verbindungen mit der Zusammensetzung $A_2\text{MC}_2$ ($A = \text{Na-Cs}$, $M = \text{Pd, Pt}$) dargestellt werden. Mittels diffuser Reflexion sollten die direkten Bandlücken der Verbindungen bestimmt werden. Desweiteren sollte aufgrund von Neutronenbeugungsuntersuchungen an diesen Substanzen und aufgrund der so erhaltenen sehr genauen Strukturparameter die Bandstrukturen berechnet werden. Die daraus ermittelten direkten und indirekten Bandlücken sollten mit den Daten der diffusen Reflexion verglichen werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der phasenreinen Synthese und strukturellen Charakterisierung von neuen Interalkalimetallacetyliden mit der Zusammensetzung $A'A''\text{C}_2$, die als Edukte für die Darstellung von quaternären Alkalimetall-Übergangsmetallacetyliden mit der Zusammensetzung $A'A''\text{PdC}_2$ und $A'A''\text{PtC}_2$ eingesetzt werden sollten. Versuche zur Darstellung von quaternären Acetyliden der Zusammensetzung $A'A''\text{PdC}_2$ und $A'A''\text{PtC}_2$ waren ebenfalls Ziel dieser Arbeit.

Zudem sollten Versuche zur Darstellung einer neuen Kohlenstoffmodifikation durchgeführt werden. Ein möglicher Synthesansatz hierzu könnte sein, Alkalimetallacetylide $A_2\text{C}_2$ mit Brommethan in einer Planetenkugelmühle durch mechanische Aktivierung umzusetzen.

3. Allgemeines zu den Synthesen und Untersuchungsmethoden

3.1. Zu den Synthesen

Die in dieser Arbeit verwendeten Acetylide und Hydrogenacetylide sind luft- und hydrolyseempfindlich, weshalb alle durchgeführten Arbeiten mit konventioneller Schlenktechnik unter inerten Bedingungen durchgeführt wurden. Vorbereitende Arbeiten wurden in einem Handschuhkasten MB200B (Argonatmosphäre) der Firma Braun ausgeführt.

Als Lösemittel kam ausschließlich flüssiger Ammoniak zum Einsatz, da Alkalimetalle darin unter Bildung einer Elektridlösung gut löslich sind. Zur Durchmischung der Reaktanden konnten nicht die üblichen Teflonrührfische verwendet werden, da das Teflon von der Elektridlösung, die ein sehr starkes Reduktionsmittel darstellt, angegriffen wird. Als Alternative wurden in Glas eingeschmolzene Stabmagnete benutzt. Zur Verflüssigung des Ammoniaks wurde der Reaktionsbehälter in einem Ethanol/Trockeneis-Bad gekühlt. Eventuelle Verunreinigungen wurden mit Ammoniak dekantierend im H-Rohr über eine G4-Fritte ausgewaschen. Zur Entfernung des Ammoniaks wurde die Kühlung entfernt und auf Raumtemperatur erwärmt. Zur besseren Abschirmung gegen Wärmestrahlung wurden die Reaktionsgefäße zusätzlich mit Alufolie umwickelt.

Zur Darstellung der ternären Platin- und Palladiumacetylide wurde nach Standardverfahren [46] aufbereiteter Pt- und Pd-Schwamm eingesetzt. Lediglich die abschließende Reduktion zur Darstellung des Schwamms wurde, anders als in der Literatur beschrieben, bei 200°C im H₂-Gasstrom durchgeführt.

Da bei den gewählten Reaktionswegen polykristalline Pulver anfielen, bot sich als analytische Methode zur strukturellen Charakterisierung hauptsächlich die Pulverdiffraktometrie an.

3.2. Untersuchungsmethoden

3.2.1. Röntgenbeugung am Pulver

Die Proben wurden unter Argon in einem Achatmörser fein zerrieben und in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,3 mm gefüllt und abgeschmolzen. Es wurden zwei Röntgenpulverdiffraktometer verwendet:

- ein Guinier-Pulverdiffraktometer G670 der Firma Huber mit Ge-Monochromator und Image-Plate-Detektor

- ein Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer STADI MP der Firma STOE mit Ge-Monochromator und linearem, ortsempfindlichen Detektor (PSD).

Bei beiden Geräten wurde monochromatisierte $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) genutzt.

3.2.2. Pulverbeugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung

Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurden am HASYLAB (Hamburg) an der Beamline B2 des DORIS III-Speicherrings durchgeführt. Die Wellenlänge der benutzten Strahlung variierte je nach Messzyklus.

3.2.3. Neutronenbeugung am Pulver

Zur Aufnahme der Diffraktogramme stand das POLARIS-Diffraktometer [47] der gepulsten Spallationsquelle ISIS des Rutherford Appleton Laboratory in Chilton (England) zur Verfügung. Das Diffraktometer arbeitet mit zwei ^3He -Gas- sowie zwei ZnS-Detektoren: je einer bei kleinen Winkeln sowie ein ZnS-Detektor bei 90° und ein ^3He -Gas-Detektor im Rückstreubereich. Die Proben wurden unter Argonatmosphäre in zylinderförmige Vanadiumcontainer ($\varnothing = 6 \text{ mm}$) gefüllt und mit Indiumdraht luftdicht verschraubt.

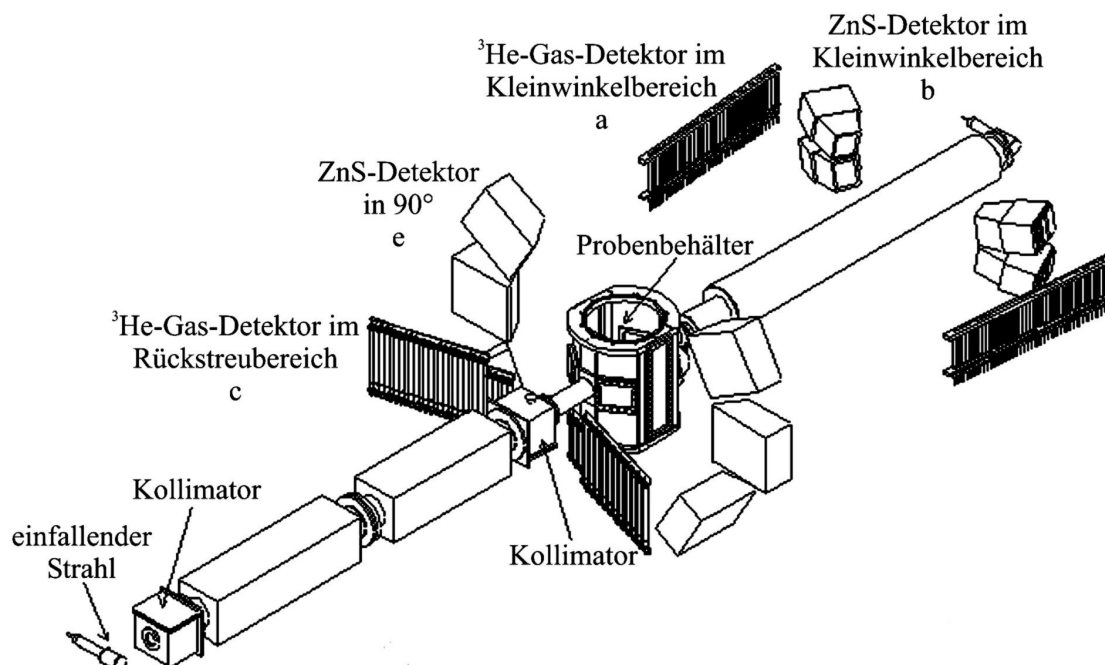


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des POLARIS-Diffraktometers.

3.2.4. Raman- und IR-Spektroskopie

Sowohl die Raman- als auch die IR-Spektren wurden auf einem FT-IR-Spektrometer IFS 66 v/S der Firma BRUKER aufgenommen. Für die IR-Spektroskopie wurden die Proben als KBr-Pressling vermessen. Für die Aufnahme der Raman-Spektren wurden die pulverförmigen Proben unter Argonatmosphäre in Glaskapillaren ($\varnothing = 1$ mm) gefüllt, mit Picein versiegelt und mit dem Raman-Modul FRA 106/S und einem Nd:YAG-Laser ($\lambda = 1064$ nm) vermessen.

3.2.5. UV/Vis-NIR-Spektroskopie in diffuser Reflexion

Für die Aufnahmen der optischen/NIR-Spektren in diffuser Reflexion an farbigen ternären Alkalimetallpalladiumacetyleniden wurde ein *CARY 500 Scan* UV/VIS-NIR-Spektrometer der Firma VARIAN am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden benutzt. Die Proben wurden in einer Vibrationsmühle mit BaSO₄ im Verhältnis 1:10 für 5 Minuten in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre homogenisiert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur gegen reines Bariumsulfat als Weißstandard, welches unter identischen Mahlbedingungen gemahlen wurde, in einem luftdichten Probenträger durchgeführt.

3.2.6. DTA/TG-Untersuchungen

Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) wurden mit einer Thermowaage STA409 der Firma NETZSCH, die in einen Handschuhkasten (Stickstoffatmosphäre) integriert ist, durchgeführt. Es wurden etwa 20 mg der Substanz in einen verschließbaren Al₂O₃-Tiegel eingewogen und mit 10°C pro Minute geheizt.

3.3. Software

Zur datentechnischen Bearbeitung der aus Röntgen-, Synchrotron- und Neutronenbeugungsuntersuchungen erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurde das Programmpaket *WinXPow* [48] benutzt. Die Indizierung der Reflexe gelang mit den in *WinXPow* integrierten Indizierungsprogrammen *Treor* [49], *Ito* [50] und *Dicvol* [51]. Die Strukturen wurden mit dem Programm *EXPO* [52] gelöst, das mit Hilfe des Le Bail Algorithmus die Reflexintensitäten aus den gemessenen Pulverdiffraktogrammen extrahiert und dann mit dem implementierten Programm *SIRPOW.92* [53] die Strukturen mittels direkter Methoden löst. Die Rietveld-Verfeinerungen der Röntgen-, Synchrotron- sowie der Neutronenpulver-

beugungsdaten wurden mit der graphischen Benutzeroberfläche *EXPGUI* [54] des Programms *GSAS* [55] durchgeführt. Die Güte der Verfeinerungen wird anhand dreier Residualwerte angegeben, die wie folgt definiert sind:

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad wR_p = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum w_i [y_i(obs)]^2}}$$

$$R_B = \frac{\sum |I_i(obs) - I_i(calc)|}{\sum I_i(obs)} \quad \chi^2 = \frac{\sum w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{N - P}$$

- $y_i(obs)$: Ordinate des gemessenen Datenpunktes an der Abszissenposition i
- $y_i(calc)$: Ordinate des berechneten Datenpunktes an der Abszissenposition i anhand des theoretischen Strukturmodells
- $w_i = 1/\sigma_i^2$: Gewichtungsfaktor (σ_i ist die Standardabweichung)
- $I_i(obs)$: Beobachtete Intensität des Reflexes i aus dem gemessenen Diffraktogramm
- $I_i(calc)$: Berechnete Intensität des Reflexes i anhand des theoretischen Strukturmodells
- N : Anzahl der Reflexe
- P : Anzahl der Parameter

Somit beziehen sich die beiden Residualwerte R_p und wR_p auf die Güte der Anpassung des berechneten an das gemessene Profil, wohingegen sich der Residualwert R_B auf die Richtigkeit des verfeinerten Strukturmodells in Bezug auf die extrahierten Reflexintensitäten bezieht. χ^2 ist ein weiterer Gütewert der Anpassung, der mit dem Goodness of Fit (GooF) aus der Einkristallstrukturanalyse vergleichbar ist: $(\text{GooF})^2 = \chi^2$.

Mit Hilfe des Programms *Diamond* [56] und der Erweiterung *POV-Ray* [57] wurden die Kristallstrukturen gezeichnet, sowie interatomare Winkel und Abstände berechnet.

Bandstrukturechnungen wurden auf LMTO-Niveau (Linear Muffin Tin Orbital) im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie [58, 59] mit dem Programm *TB-LMTO 4.7* [60] durchgeführt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Binäre Alkalimetallacetylide

Die phasenreine Synthese der binären Alkalimetallacetylide konnte erfolgreich durchgeführt werden. Zur Aufklärung des Phasenverhaltens und als erster Anhaltspunkt zur Einordnung späterer thermischer Untersuchungen an Interalkalimetallacetylidien wurden an A_2C_2 ($A = \text{Li-K}$) DTA/TG-Messungen von Raumtemperatur bis 1000°C (Abbildungen 8.26-28) sowohl der Aufheiz- als auch der Abkühlphase durchgeführt. Die Phasenumwandlungen zu den Hochtemperaturmodifikationen und die Zersetzungstemperaturen sind deutlich zu erkennen. Die Werte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Daten der binären Acetylide A_2C_2 ($A = \text{Li-K}$).

	Phasenumwandlung	Zersetzung	Siedepunkt des Alkalimetalls
Li_2C_2	420°C	Stabil bis 1000°C	
Na_2C_2	275°C	700°C	880°C
K_2C_2	130°C	550°C	760°C

Die Temperaturen der Phasenumwandlungen sind deutlich niedriger als die in der Literatur beschriebenen. Die Literaturwerte beruhen allerdings auf temperaturabhängigen Röntgenbeugungsuntersuchungen, die ohne internen Standard durchgeführt wurden, was die unterschiedlichen Temperaturen erklären kann. Daher wurden die in den nächsten Kapiteln vorgestellten DTA/TG-Messungen an den Interalkalimetallacetylidien nur zur groben Abschätzung der Phasenumwandlungstemperaturen genutzt.

Li_2C_2 lässt sich, analog zu den höheren Homologen, auch in flüssigem Ammoniak mit Acetylen darstellen. Das dabei entstehende LiC_2H zerfällt schon bei siedendem Ammoniak zu nanokristallinem Li_2C_2 . Anschließendes Tempern erhöht die Kristallinität nur unwesentlich.

4.2. Interalkalimetallacetylide

4.2.1. KNaC_2

4.2.1.1. Synthese

Es wurden unterschiedliche Synthesewege zur phasenreinen Darstellung von KNaC_2 verfolgt. Die Umsetzung von elementarem Natrium mit Kaliumhydrogenacetylid gelang nur nach vorherigem Lösen des Alkalimetalls in flüssigem Ammoniak und anschließendem Heizen im dynamischen Vakuum. Ohne das Feinverteilen des Alkalimetalls erhielt man nach dem Heizen ein unverändertes Eduktgemenge aus einzelnen, nur oberflächlich umgesetzten Natriumstücken und Kaliumhydrogenacetylid. Durch mechanisches Aktivieren der Edukte in einer Planetenkugelmühle über Nacht erhielt man ein tiefdunkelblaues Pulver, das nach dem Heizen bei röntgenographischen Untersuchungen neben starken Fremdreflexen auch Reflexe des gewünschten Produktes zeigte. Die tiefdunkelblaue Farbe des Eduktgemisches rührt möglicherweise von Defekten in den Kristallstrukturen der Ausgangsverbindungen her, die durch die starke mechanische Behandlung hervorgerufen wurden (sogenannte Farbzentren). Zur Strukturlösung wurde eine Probe genutzt, die in Ammoniak aufgeschlämmt wurde, um Natrium feinzuteilen, und anschließend im dynamischen Vakuum rasch auf 200°C erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gehalten wurde. Dabei entsteht neben KNaC_2 das Nebenprodukt Na_2C_2 sowohl in der tetragonalen (I 41/acd) als auch in der orthorhombischen (I mmm) Modifikation und als weitere Verunreinigung eine kleine Menge Natriumoxid Na_2O . Auch wenn KNaC_2 nicht völlig phasenrein dargestellt werden konnte, gelang dennoch die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur aus den vorhandenen Pulverdaten.

4.2.1.2. Kristallstruktur

Das Diffraktogramm von KNaC_2 (Abbildung 4.1) konnte orthorhombisch mit den folgenden Gitterparametern indiziert werden:

$$a = 7,3961(5) \text{ \AA}$$

$$b = 5,4212(4) \text{ \AA}$$

$$c = 7,7375(6) \text{ \AA}$$

$$V = 310,24(3) \text{ \AA}^3$$

Die systematischen Auslöschungen der indizierten Reflexe führten zu $\text{Pn}2_1\text{a}$ (Nr. 33) und Pnma (Nr. 62) als möglichen Raumgruppen. Eine Abschätzung mittels Volumeninkrementen

und der Vergleich mit den orthorhombischen Modifikationen von Rb_2C_2 und Cs_2C_2 führten zur Annahme, dass in einer Elementarzelle vier Formeleinheiten KNaC_2 vorliegen. Die Strukturlösung konnte zur Bestätigung der Literaturdaten [28] erfolgreich mittels direkter Methoden [52] in der Raumgruppe Pnma durchgeführt werden. Abbildung 4.1 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm eines Ansatzes von KNaC_2 .

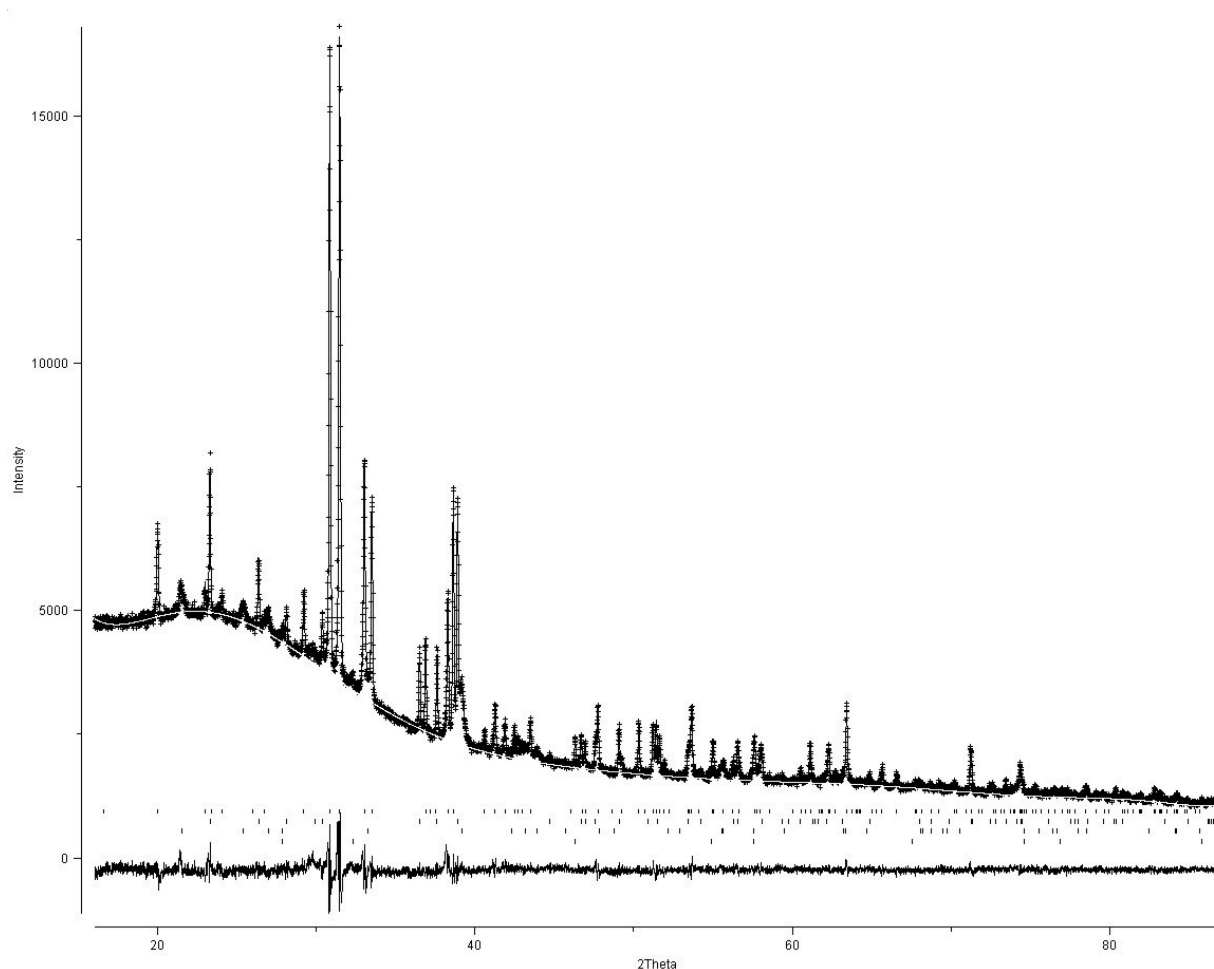


Abbildung 4.1: Röntgenpulverdiffraktogramm (Stoe Stadi MP, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) von KNaC_2 bei Raumtemperatur. Dargestellt sind das gemessene (+), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von KNaC_2 (oberste Reihe), Na_2C_2 in der tetragonalen Modifikation (zweite Reihe), Na_2C_2 in der orthorhombischen Modifikation (dritte Reihe) und Na_2O (unterste Reihe) an.

Die aus der Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm GSAS erhaltenen Strukturparameter und einige relevante Messparameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die untersuchte Probe enthielt 63,0(3) Gew.-% KNaC_2 , 20,0(2) Gew.-% Na_2C_2 (tetragonale Modifikation), 15,7(3) Gew.-% Na_2C_2 (orthorhombische Modifikation) und 1,2(7) Gew.-% Na_2O .

Tabelle 4.2: Daten zur Strukturverfeinerung von KNaC_2 .

Summenformel	KNaC_2
Molmasse	86,11 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterparameter	$a = 7,3970(1) \text{ \AA}$ $b = 5,4217(1) \text{ \AA}$ $c = 7,7365(1) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$310,26(1) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Meßinstrument	Stoe Stadi MP, Debye-Scherrer-Diffraktometer mit PSD-Detektor, Ge-Monochromator, Glaskapillare ($\varnothing = 0,3 \text{ mm}$), $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$
Messbereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
Verfeinerter Bereich	$16^\circ \leq 2\theta \leq 87^\circ$, 7099 Datenpunkte
Messtemperatur	Raumtemperatur
Strukturlösung	Literaturdaten [28]
verwendete Rechnerprogramme	EXPO, GSAS
Anzahl der unabhängigen Reflexe	133
Anzahl der verfeinerten Phasen	4
Verunreinigungen (Gewichtsanteile)	20,0(2) % Na_2C_2 (tetragonale Modifikation), 15,7(3) % Na_2C_2 (orthorhombische Modifikation), 1,2(7) % Na_2O
Zahl der verfeinerten Parameter	44 (inkl. 12 Untergrundparameter)
R_p	0,0205
wR_p	0,0279
R_B	0,0681
χ^2	1,991

Tabelle 4.3: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter von KNaC_2 .

Atom	Wyckoffposition	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Na	4c	0,8556(4)	$\frac{1}{4}$	0,9036(4)	1,7(1)
K	4c	0,4934(4)	$\frac{1}{4}$	0,1907(2)	3,1(1)
C	8d	0,2166(6)	0,1363(7)	0,9071(7)	1,4(2)

Die Verbindung Kaliumnatriumacetylid kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma . Neben einer starken Verwandtschaft zur orthorhombischen Modifikation von Rubidiumacetylid zeigt sich bei Reduktion der C_2 -Hanteln auf ihren Schwerpunkt eine große Ähnlichkeit zu dem von Sabrowsky et. al. dargestellten KNaS [61].

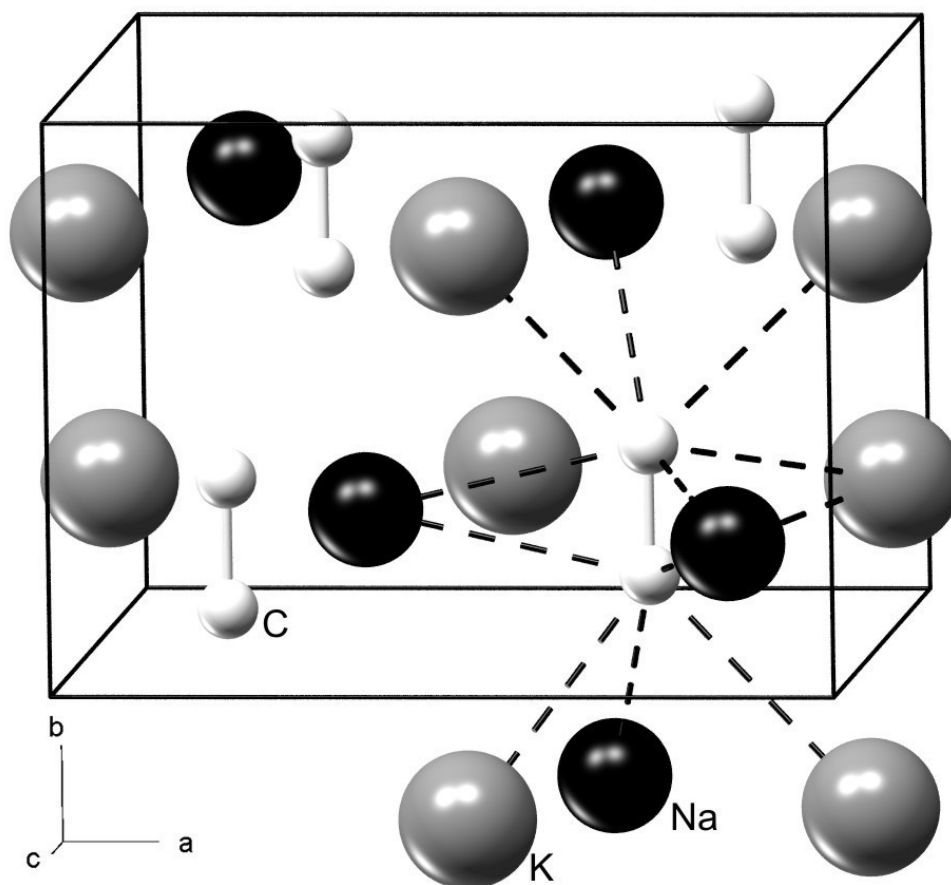


Abbildung 4.2: Kristallstruktur von KNaC_2 . Mit gestrichelten Linien ist die Metallkoordination um eine Acetylidhantel (K-C- bzw. Na-C-Abstände $< 3,2 \text{ \AA}$) dargestellt.

Das Koordinationspolyeder der Alkalimetalle um eine Acetylidhantel lässt sich bei Betrachtung von Metall-Kohlenstoff-Abständen $< 3,2 \text{ \AA}$ als stark verzerrtes, dreifach überkapptes trigonales Prisma (KZ = 9) beschreiben. Ein weiteres Kaliumatom ist mit $3,58 \text{ \AA}$ deutlich weiter entfernt. Abbildung 4.3 zeigt die Elementarzelle entlang der Acetylidhanteln in Blickrichtung $[010]$, in der auch die Prismenachse des trigonalen Prismas liegt.

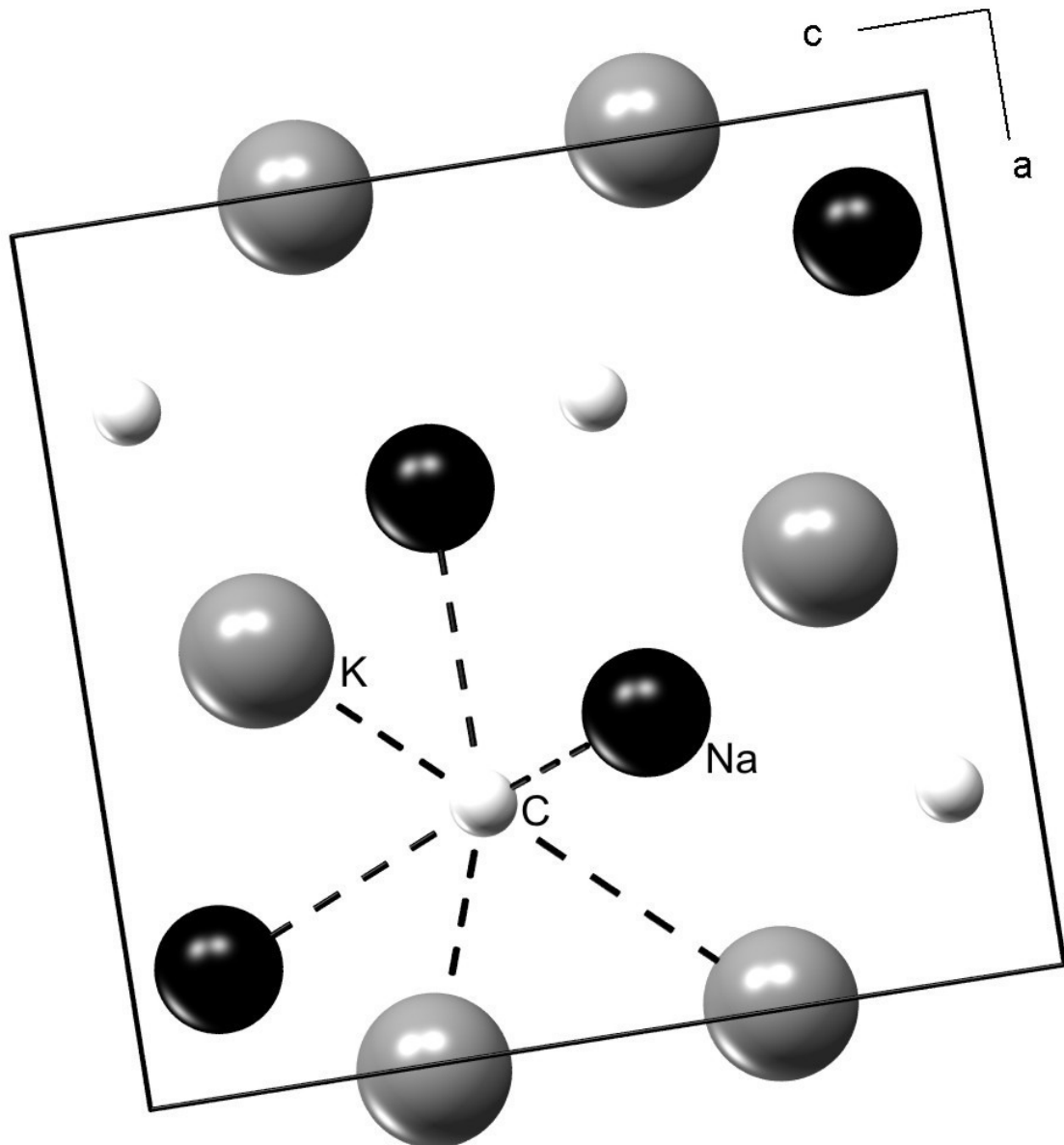


Abbildung 4.3: Blick auf die Elementarzelle von KNaC_2 entlang $[010]$. Das Koordinationspolyeder einer Acetylidhantel ist mit gestrichelten Linien dargestellt.

Die Natriumionen sind in verzerrt tetraedischer Koordination von vier Acetylidhanteln umgeben, wobei jeweils zwei *side-on* und zwei *end-on* koordinieren. Die Kaliumionen werden quadratisch pyramidal ($d_{K-C} < 3,2 \text{ \AA}$) von fünf Acetylidhanteln umgeben. Die eine oktaedrische Koordination ergänzende sechste Hantel ist mit $3,58 \text{ \AA}$ um fast $0,5 \text{ \AA}$ weiter entfernt. Die Spitzen des Oktaeders werden von zwei *side-on* koordinierenden Acetylidhanteln gebildet, während die quadratische Grundfläche von vier *end-on* koordinierenden Acetylidhanteln ausgebildet wird (Abbildung 4.4).

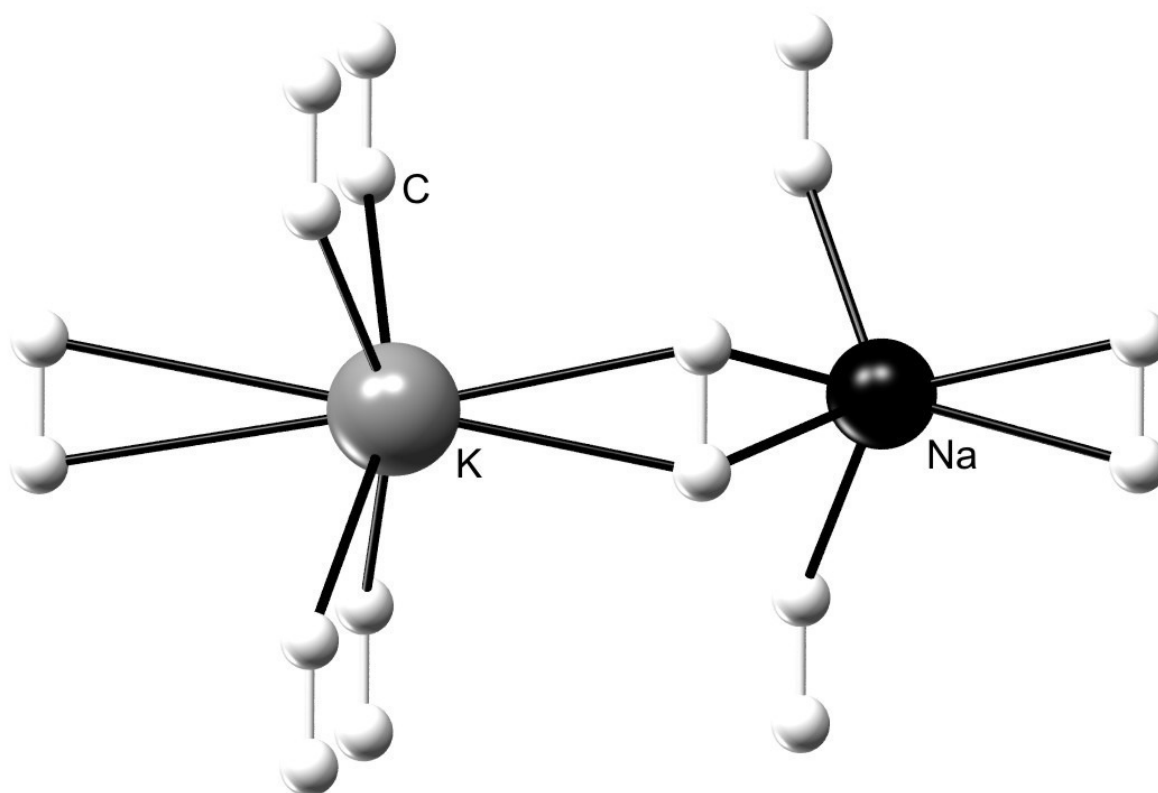


Abbildung 4.4: Koordinationssphären des Kalium- und des Natriumatoms in KNaC_2 .

In Tabelle 4.4 sind einige ausgewählte Abstände in KNaC_2 mit denen der binären Verbindungen Na_2C_2 und K_2C_2 verglichen. Die Abstände sind alle in ähnlicher Größenordnung. Der frei verfeinerte C-C-Bindungsabstand in KNaC_2 ist mit $1,232(7) \text{ \AA}$ leicht aufgeweitet, liegt aber unter Berücksichtigung der Standardabweichung immer noch im Bereich einer C-C-Dreifachbindung.

Tabelle 4.4: Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) in KNaC_2 im Vergleich zu Na_2C_2 und K_2C_2 .

Atome	Abstand (KNaC_2)	Abstand (K_2C_2)	Abstand (Na_2C_2)
K-K	2x 3,811(1)	2x 3,711(2)	
	2x 4,008(2)	2x 3,797(2)	
		2x 3,884(2)	
K-Na	3,300(4)		
	2x 3,363(2)		
	3,480(4)		
Na-Na	2x 3,814(3)		
	2x 3,760(4)		2x 3,229(3)
			2x 3,389(3)
			2x 3,471(3)
K-C	2x 3,063(6)	2x 3,009(3)	
	2x 3,092(5)	2x 3,033(3)	
	2x 3,099(5)	2x 3,146(3)	
	2x 3,576(5)		
Na-C	2x 2,611(4)		2x 2,617(4)
	2x 2,686(4)		2x 2,681(4)
	2x 2,741(5)		2x 2,798(4)
C-C	1,232(7)	1,209(6)	1,204(8)

Strukturell ähnelt KNaC_2 der orthorhombischen Modifikation von Rb_2C_2 , wobei aber die Ausrichtung der Acetylidhanteln eine andere ist. In KNaC_2 sind sie parallel zur b-Achse orientiert, im orthorhombischen Rb_2C_2 hingegen liegen die Hanteln senkrecht dazu in der (010)-Ebene. Die Zellparameter beider Strukturen sind zum Vergleich in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.5: Strukturparameter von KNaC_2 im Vergleich zu orthorhombischem Rb_2C_2 .

	KNaC_2			Rb_2C_2		
Raumgruppe, Z	Pnma, 4			Pnma, 4		
a [Å]	7,3970(1)			9,0484(7)		
b [Å]	5,4217(1)			4,8365(3)		
c [Å]	7,7365(1)			9,9322(7)		
V [Å ³]	310,26(1)			434,66(5)		
Atomlagen	x	y	z	x	y	z
A	0,8556(4)	¼	0,9036(4)	0,8409(4)	¼	0,9287(4)
A'	0,4934(4)	¼	0,1907(2)	0,4916(5)	¼	0,1702(4)
C	0,2166(6)	0,1363(7)	0,9071(7)	0,2898(6)	¼	0,9152(4)
C'				0,1751(5)	¼	0,8499(5)

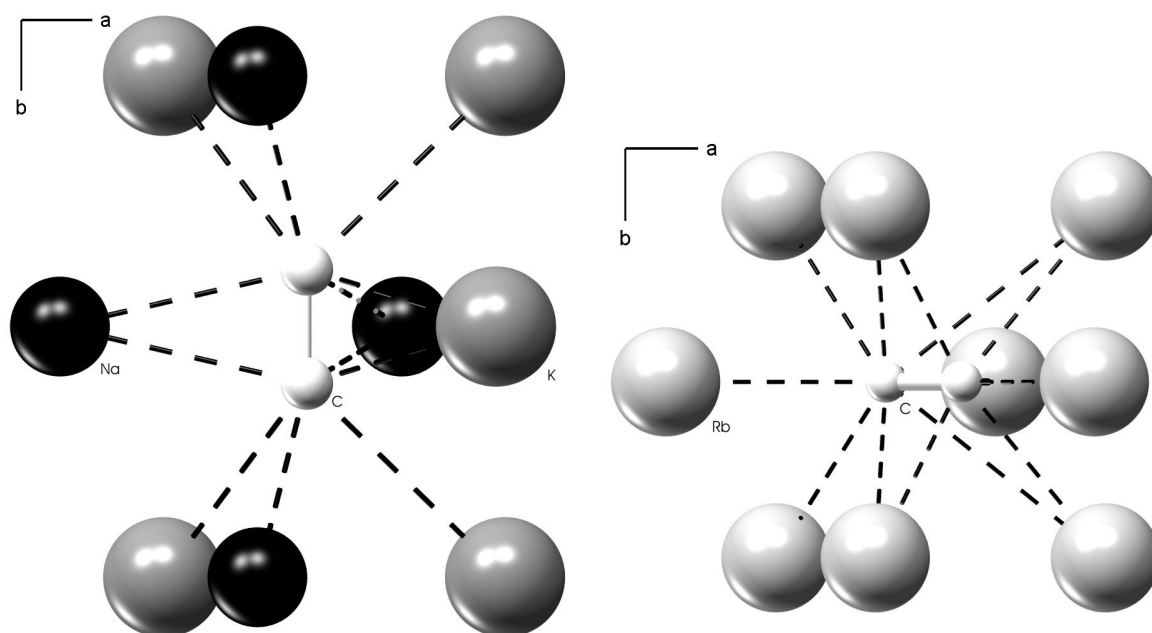


Abbildung 4.5: Vergleich der Koordinationspolyeder der C₂-Hanteln in KNaC_2 (links) und in der orthorhombischen Modifikation von Rb_2C_2 (rechts). Die Koordinationsumgebung um ein Anion ist gestrichelt dargestellt.

Eine weitere Analogie besteht zu den von Sabrowsky et. al. dargestellten Interalkalimetallchalkogeniden. Reduziert man die Acetylidhantel auf ihren Schwerpunkt, der bei $x, \frac{1}{4}, z$ liegt, gelangt man zur Struktur von KNaS . Aufgrund des stabförmigen Anions C_2^{2-} ist die Elementarzelle von KNaC_2 im Gegensatz zu KNaS entlang b aufgeweitet. In Tabelle 4.6 sind die Strukturparameter von KNaC_2 und KNaS gegenübergestellt.

Tabelle 4.6: Strukturparameter von KNaC_2 im Vergleich zu KNaS .

	KNaC_2			KNaS		
Raumgruppe, Z	Pnma, 4			Pnma, 4		
a [Å]	7,3970(1)			7,703(1)		
b [Å]	5,4217(1)			4,604(1)		
c [Å]	7,7365(1)			8,293(1)		
V [Å ³]	310,26(1)			294,11(8)		
Atomlagen	x	y	z	x	y	z
Na	0,8556(4)	$\frac{1}{4}$	0,9036(4)	0,6470(2)	$\frac{1}{4}$	0,9423(1)
K	0,4934(4)	$\frac{1}{4}$	0,1907(2)	0,5133(1)	$\frac{1}{4}$	0,3153(1)
C/S	0,2166(6)	0,1363(7)	0,9071(7)	0,2786(1)	$\frac{1}{4}$	0,8956(1)

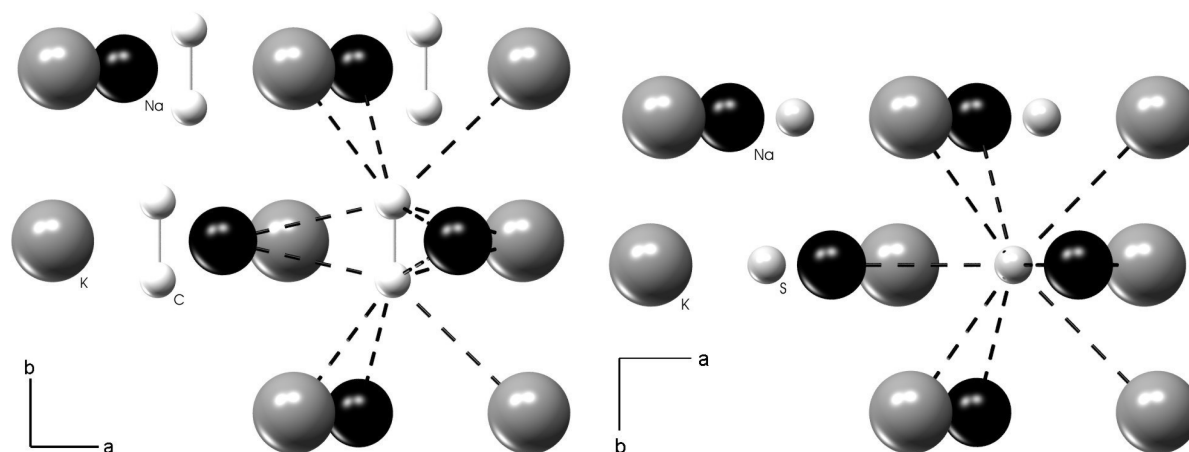


Abbildung 4.6: Vergleich der beiden Interalkalimetallverbindungen KNaC₂ (links) und KNaS (rechts). Die Koordinationsumgebung um ein Anion ist gestrichelt dargestellt.

4.2.1.3. Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen

Das Ramanspektrum von KNaC₂ (Abbildung 8.20) zeigt im erwarteten Bereich um 1850 cm⁻¹ keine Bande. Es ist zwar bei 1798 cm⁻¹ eine winzige Bande zu sehen. Diese ist jedoch so klein, dass sie fast im Untergrundrauschen verschwindet. Dafür zeigt aber das IR-Spektrum (Abbildung 8.19) eine Bande bei 1855 cm⁻¹, was in der gleichen Größenordnung mit den für Na₂C₂ (1845 cm⁻¹) und K₂C₂ (1821 cm⁻¹) gefundenen Werten im Ramanspektrum liegt. Da aber die C-C-Streckschwingung Raman-aktiv und IR-inaktiv sein sollte, besteht die Vermutung, dass es sich bei diesen Signalen um Artefakte oder Schwingungen von Verunreinigungen handelt. Auch ist unklar, warum nicht zumindest die Raman-aktive C-C-Streckschwingung des vorhandenen Nebenproduktes Na₂C₂ erkennbar ist.

4.2.1.4. DTA/TG-Messungen

Im Verlauf der DTA/TG-Messung (Abbildung 8.29) erkennt man zwei endotherme Signale. Das Signal bei 260°C kann dem Phasenübergang von Na₂C₂ zugeordnet werden. Das sehr schwache Signal bei 200°C könnte hingegen auf eine Phasenumwandlung des KNaC₂ hindeuten.

4.2.2. RbNaC₂-I

4.2.2.1. Synthese

Die Synthese gelang auch hier am besten aus einer Aufschlammung von Rubidiumhydrogenacetylid mit elementarem Natrium in flüssigem Ammoniak und anschließendem Heizen im Röhrenofen auf 200°C. Hierbei entstand wiederum als Verunreinigung Na₂C₂, diesmal allerdings ausschließlich in der tetragonalen Modifikation. Eine phasenreine Synthese von RbNaC₂ gelang nicht.

4.2.2.2. Kristallstruktur

Das Pulverdiffraktogramm von RbNaC₂-I ließ sich orthorhombisch mit folgenden Gitterparametern indizieren:

$$a = 4,5053(2) \text{ \AA}$$

$$b = 5,4339(2) \text{ \AA}$$

$$c = 7,1453(2) \text{ \AA}$$

$$V = 174,93(1) \text{ \AA}^3$$

Die systematischen Auslöschungen der indizierten Reflexe führten zur Raumgruppe Pmmn (Nr. 59). Eine Abschätzung mittels Volumeninkrementen und der Vergleich mit der von R. Nesper gefundenen Zelle von KLiC₂ [27] führten zu dem Schluss, dass in einer Elementarzelle zwei Formeleinheiten RbNaC₂ vorliegen sollten. Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden [52]. Abbildung 4.7 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm von RbNaC₂.

Die aus der Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm GSAS erhaltenen Strukturparameter und einige relevante Messparameter sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Die untersuchte Probe enthielt 90,5(3) Gew.-% RbNaC₂-I und 9,4(4) Gew.-% Na₂C₂ in der tetragonalen Modifikation.

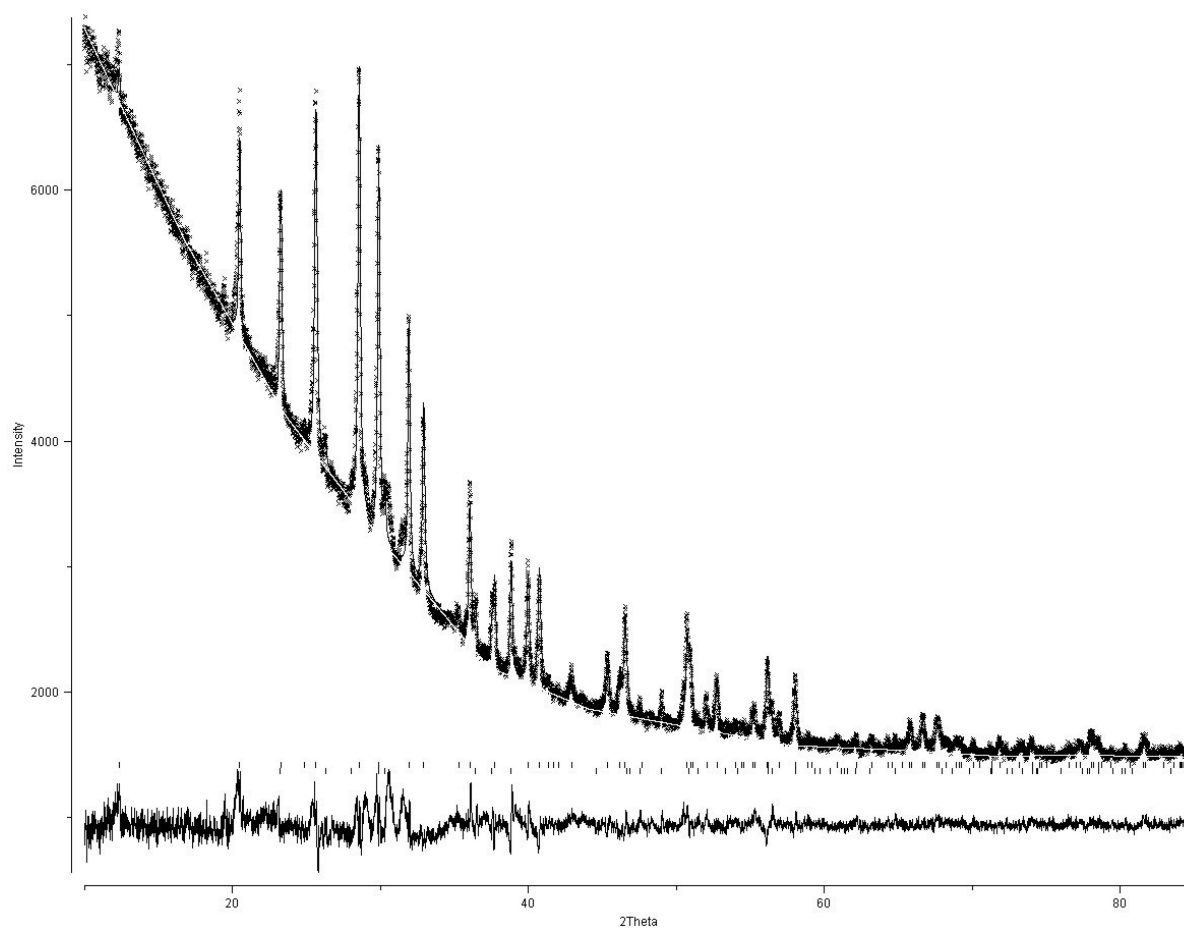


Abbildung 4.7: Röntgenpulverdiffraktogramm (Huber G670, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) von $\text{RbNaC}_2\text{-I}$ bei Raumtemperatur. Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von $\text{RbNaC}_2\text{-I}$ (obere Reihe) und Na_2C_2 in der tetragonalen Modifikation (untere Reihe) an.

Tabelle 4.7: Daten zur Strukturverfeinerung von RbNaC₂-I.

Summenformel	RbNaC ₂
Molmasse	132,48 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pmmn (Nr. 59)
Gitterparameter	a = 4,4992(2) Å b = 5,4261(3) Å c = 7,1360(4) Å
Zellvolumen	174,21(2) Å ³
Formeleinheiten	Z = 2
Meßinstrument	Huber G670, Guinier-Pulverdiffraktometer mit Image-Plate-Detektor, Ge-Monochromator, Glaskapillare (∅ = 0,3 mm), λ = 1,5406 Å
Messbereich	5° ≤ 2θ ≤ 86,915°
Verfeinerter Bereich	10° ≤ 2θ ≤ 85°, 7498 Datenpunkte
Messtemperatur	Raumtemperatur
Strukturlösung	Direkte Methoden
verwendete Rechnerprogramme	EXPO, GSAS
Anzahl der unabhängigen Reflexe	85
Verunreinigung (Gewichtsanteil)	9,4(4) % Na ₂ C ₂ (tetragonale Modifikation)
Anzahl der verfeinerten Phasen	2
Zahl der verfeinerten Parameter	34 (inkl. 12 Untergrundparameter)
R _p	0,0169
wR _p	0,0231
R _B	0,0682
χ ²	1,487

Tabelle 4.8: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter von RbNaC₂-I.

Atom	Wyckoffposition	x	y	z	U _{iso} [Å ²]
Rb	2b	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1463(3)	2,4(1)
Na	2a	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,5174(7)	1,2(2)
C	4e	$\frac{1}{4}$	0,8621(5)	0,290(1)	28,1(5)

Die Verbindung Rubidiumnatriumacetylid-I kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pmmn. Ähnlich zu KLiC₂ koordinieren die Metallatome einfach überkappt quadratisch antiprismatisch (KZ = 9) eine C₂²⁻-Einheit. Die Basisfläche des Antiprismas ist aus vier Natriumionen aufgebaut, die jedoch nicht in einer Ebene liegen. Zwei der Ionen sind um etwa 4,5° aus der Ebene herausgerückt. Die Koordinationsphäre eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas wird auch für das S²⁻-Anion in RbNaS gefunden. Somit ähnelt das RbNaC₂, genau wie KNaC₂, dem entsprechenden Interalkalimetallchalkogenid [62]. RbNaS kristallisiert nicht in der Raumgruppe Pmmn sondern in P4/nmm. Wie weitere, in Kapitel 4.2.3 beschriebene Untersuchungen gezeigt haben, ist aber die Hochtemperaturmodifikation von RbNaC₂ isotyp zu RbNaS, wenn man die C₂-Hanteln auf ihre Schwerpunkte reduziert.

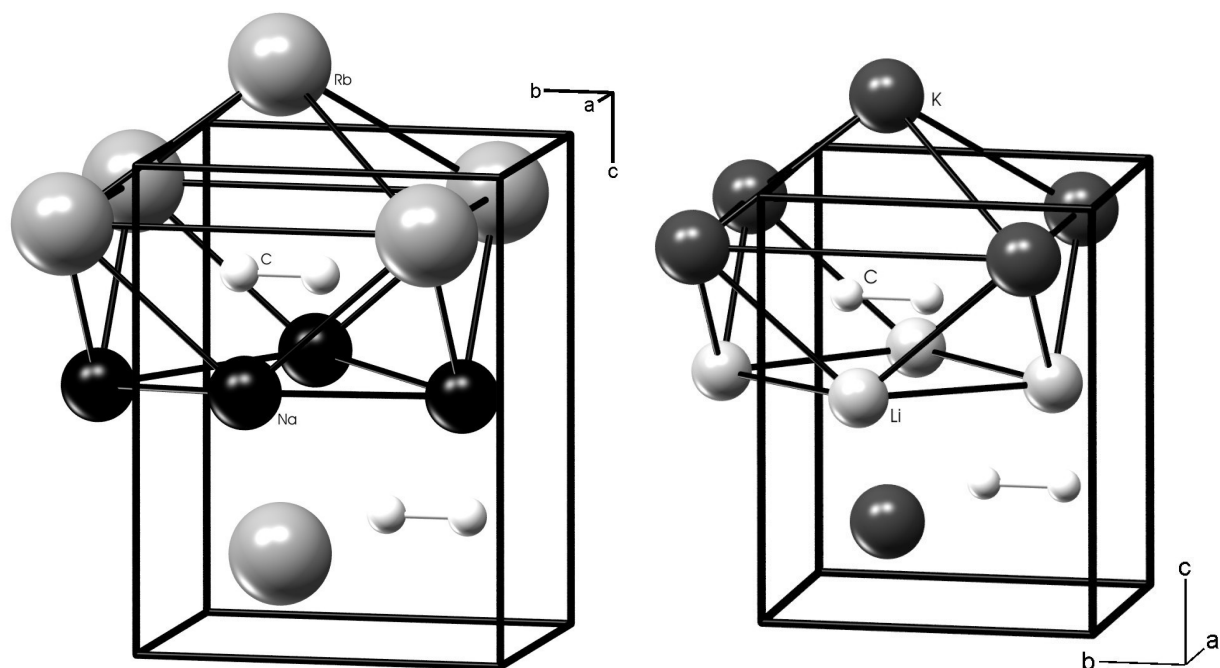


Abbildung 4.8: Kristallstrukturen von $\text{RbNaC}_2\text{-I}$ (links) im Vergleich zu KLiC_2 (rechts). Die Metallkoordinationspolyeder um jeweils eine Acetylidhantel (Rb-C- bzw. Na-C- Abstände $\leq 3,4 \text{ \AA}$) sind dargestellt.

Tabelle 4.9: Strukturparameter von $\text{RbNaC}_2\text{-I}$ im Vergleich zu KLiC_2 [27].

	$\text{RbNaC}_2\text{-I}$			KLiC_2		
Raumgruppe, Z	Pmmn, 2			Pmmn, 2		
a [\AA]	4,4992(2)			4,159(1)		
b [\AA]	5,4261(3)			5,046(1)		
c [\AA]	7,1360(4)			6,468(2)		
V [\AA^3]	174,21(2)			135,7(5)		
Atomlagen	x	y	z	x	y	z
A (Rb/K)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1463(3)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1553(2)
A' (Na/Li)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,5174(7)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,505(2)
C	$\frac{1}{4}$	0,8621(5)	0,290(1)	$\frac{1}{4}$	0,8707(8)	0,3164(5)

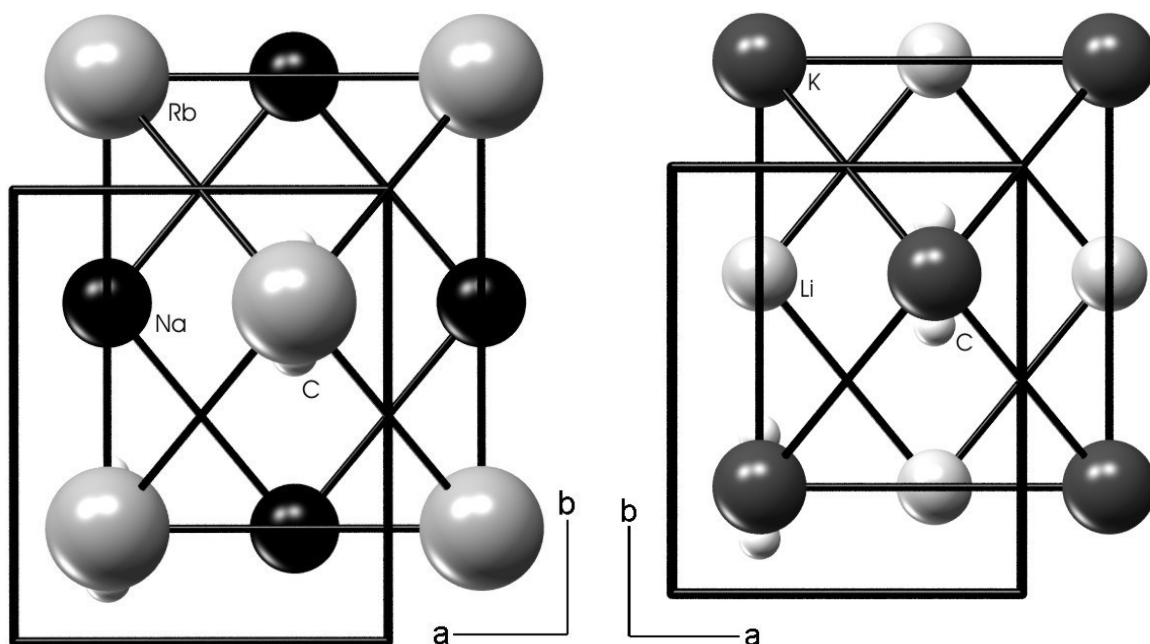


Abbildung 4.9: Blick auf die Elementarzellen von RbNaC₂-I (links) und KLiC₂ (rechts) entlang [001]. Die Koordinationspolyeder um jeweils eine Acetylidhantel sind dargestellt.

Wie auch in KNaC₂ sind die Natriumionen verzerrt tetraedrisch von vier Acetylidhanteln umgeben, wobei je zwei *side-on* und zwei *end-on* koordinieren. Die Rubidiumionen werden quadratisch pyramidal ($d_{\text{Rb-C}} < 3,3 \text{ \AA}$) von fünf Acetylidhanteln umgeben, da die zur oktaedrischen Koordination ergänzende sechste Hantel mit $4,13 \text{ \AA}$ um mehr als 1 \AA weiter entfernt ist als die ihm gegenüberliegende Hantel. Die Spitzen des somit stark verzerrten Oktaeders werden von zwei *side-on* koordinierenden Acetylidhanteln gebildet, während die quadratische Grundfläche von vier *end-on* koordinierenden C₂²⁻-Hanteln gebildet wird (Abbildung 4.10).

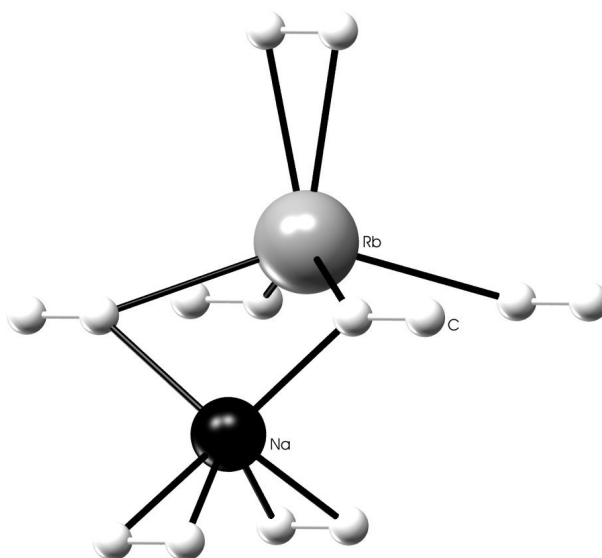


Abbildung 4.10: Koordinationssphären des Rubidium- und des Natriumatoms in RbNaC₂-I.

Tabelle 4.10: Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) in RbNaC₂-I im Vergleich zu Na₂C₂ und Rb₂C₂.

Atome	Abstand (RbNaC ₂ -I)	Abstand (Na ₂ C ₂)	Abstand (hex. Rb ₂ C ₂)	Abstand (orth. Rb ₂ C ₂)
Rb-Rb	4x 4,108(2) 2x 4,5019(2)		2x 3,779(2) 2x 3,958(3) 4,013(3) 2x 4,090(2) 4,148(3) 2x 4,732(2)	2x 3,839(4) 3,968(6) 2x 3,983(5) 2x 4,018(4) 4,211(6) 2x 4,837(3)
Rb-Na	2x 3,464(4) 2x 3,623(4)			
Na-Na	4x 3,5344(7)	2x 3,229(3) 2x 3,389(3) 2x 3,471(3)		
Rb-C	2x 3,23(1) 4x 3,259(4)		2x 3,086(2) 2x 3,132(3) 2x 3,199(2) 3,294(3)	2x 3,107(4) 3,124(6) 3,148(6) 2x 3,272(4) 3,447(6)
Na-C	2x 2,628(7) 4x 2,689(6)	2x 2,617(4) 2x 2,681(4) 2x 2,798(4)		
C-C	1,220(6)*	1,204(8)	1x 1,273(4)	1x 1,224(7)

* mit soft constraint ($1,20 \pm 0,02$ Å) fixiert

Die gefundenen Abstände in RbNaC₂-I sind alle in guter Übereinstimmung mit den Vergleichsverbindungen Na₂C₂ und Rb₂C₂. Der Wert für den C-C-Abstand wurde bei der Verfeinerung mittels soft constraints auf $1,20 \pm 0,02$ Å festgesetzt.

4.2.2.3. Ramanspektroskopische Untersuchungen

Das Ramanspektrum von RbNaC₂-I (Abbildung 8.21) zeigt zwei Banden im typischen Bereich für eine C-C-Streckschwingung. Die Schwingung mit der Frequenz 1843 cm^{-1} lässt sich dem Nebenprodukt Na₂C₂ (1845 cm^{-1}) zuordnen. Daher muss die Bande mit der Wellenzahl 1825 cm^{-1} der Verbindung RbNaC₂-I zugeordnet werden. Dieses Ergebnis passt sehr gut in die Reihe der binären Verbindungen. Die Schwingungsfrequenz der C₂-Hantel im RbNaC₂-I liegt genau zwischen den gefundenen Werten von Na₂C₂ und Rb₂C₂.

Tabelle 4.11: Wellenzahl der C-C-Streckschwingung von RbNaC₂-I im Vergleich zu den binären Alkalimetallacetylen.

$\tilde{\nu} (\text{C} \equiv \text{C}) [\text{cm}^{-1}]$	
Li ₂ C ₂	1872
Na ₂ C ₂	1845
K ₂ C ₂	1821
RbNaC ₂ -I	1825
Rb ₂ C ₂	1806
Cs ₂ C ₂	1796

4.2.2.4. Temperaturabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen

In einem Hochtemperaturofen wurde eine Probe von RbNaC₂-I von Raumtemperatur bis 275 °C geheizt. Dabei wurden 50°C-Schritte gewählt, die beim Abkühlen der Probe um 25°C versetzt wurden, so dass letztlich im Abstand von 25°C gemessen wurde. Für jeden Temperaturschritt wurden vier Diffraktogramme aufgenommen, die für die Auswertung zu einem Diffraktogramm addiert wurden. Abbildung 4.11 zeigt eine Übersicht der einzelnen Diffraktogramme in einer Aufsicht. Der Untergrund, der aufgrund des Ofenaufsatzes eine deutliche Struktur aufweist, wurde zuvor manuell abgezogen. Man erkennt ab 100°C das Auftreten einer neuen Phase. Zunächst koexistieren beide Phasen, ab 150°C finden sich aber nur noch Reflexe der Hochtemperaturmodifikation RbNaC₂-II. Die Phasenumwandlung ist vollständig reversibel.

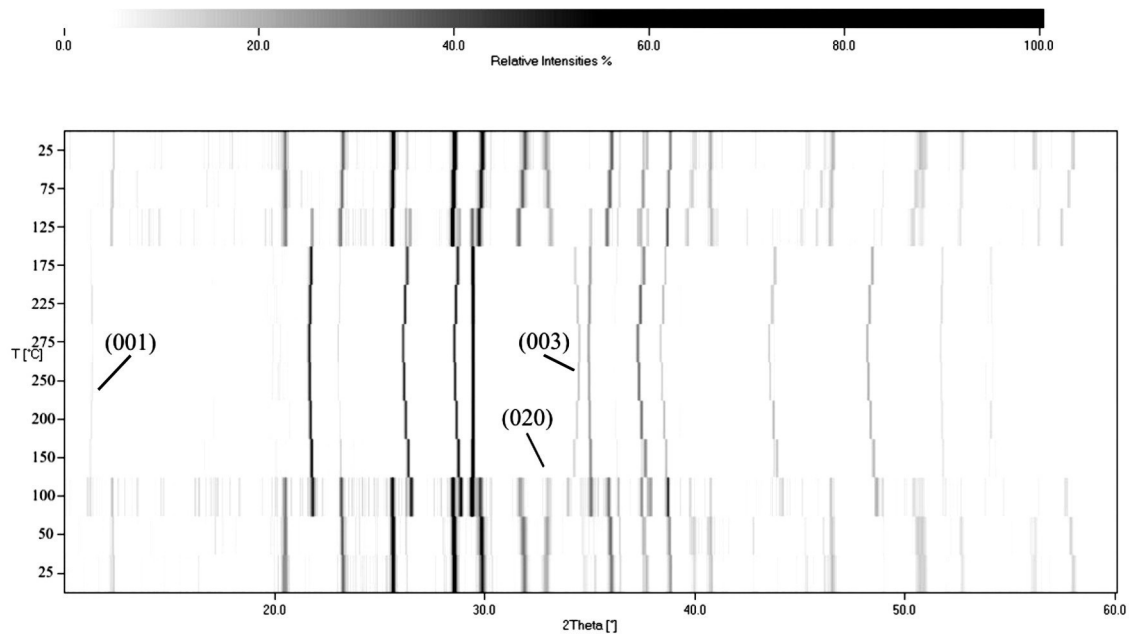


Abbildung 4.11: Röntgenpulverdiffraktogramme von RbNaC_2 bei verschiedenen Temperaturen

In der Aufsicht erkennt man deutlich den Gang der meisten Reflexe mit steigender Temperatur zu kleineren Winkeln in 2θ . Dies liegt an der Expansion der Zelle durch die thermisch angeregte Eigenbewegung der Atome. Bei einzelnen Reflexen sowohl der Raumtemperaturmodifikation als auch der Hochtemperaturmodifikation ist aber ein umgekehrter Trend zu beobachten. Diese Beobachtung lässt sich anhand der Kristallstrukturen erklären. Bei der Raumtemperaturmodifikation ist es der (020)-Reflex, der sich mit zunehmender Temperatur zu größeren Winkeln verschiebt. Ein Blick auf die Elementarzelle zeigt, dass die Acetylidhantel entlang der b-Achse ausgerichtet ist. Mit steigender Temperatur beginnt sie stärker um ihre Achse zu präzidieren, wodurch eine Verkürzung der Zellachse b auftritt. In Abbildung 4.12 sind die Gitterkonstanten a und b von RbNaC_2 -I sowie die Gitterkonstante a von RbNaC_2 -II in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

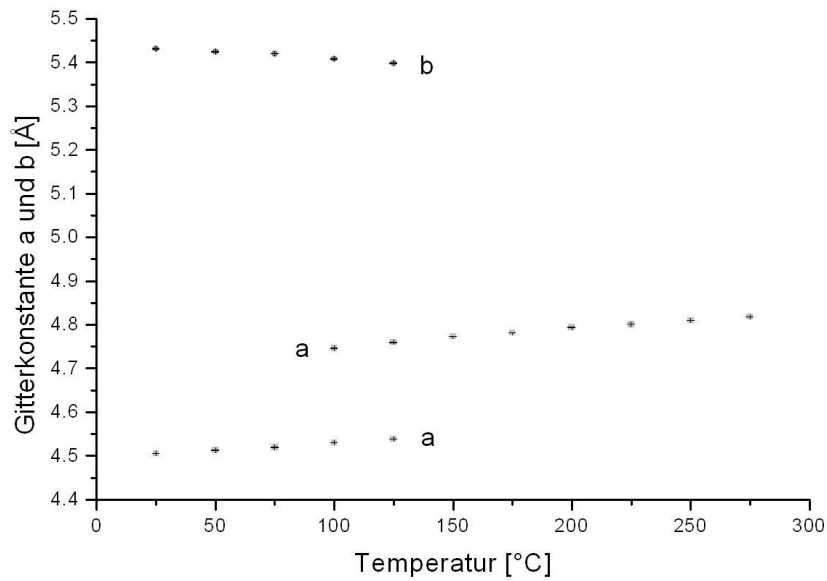


Abbildung 4.12: Gitterkonstanten a und b von $\text{RbNaC}_2\text{-I}$ (25-125°C) und $\text{RbNaC}_2\text{-II}$ (100-275°C) in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abbildung 4.13 ist die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante c dargestellt. Während sie in der Raumtemperaturmodifikation erwartungsgemäß zunimmt, nimmt sie in der Hochtemperaturmodifikation ab. Anhand dieser Entwicklung lässt sich schon mutmaßen, dass sich in der Hochtemperaturmodifikation von RbNaC_2 die Acetylidhantel entlang der c-Achse ausrichtet. Ein weiteres Indiz für diese Vermutung ist die in Abbildung 4.11 zu erkennende Zunahme der Beugungswinkel der (001)- und (003)-Reflexe mit steigender Temperatur. Die Strukturlösung, die im folgenden Kapitel behandelt wird, bestätigt die Ausrichtung der Acetylidhantel entlang der c-Achse.

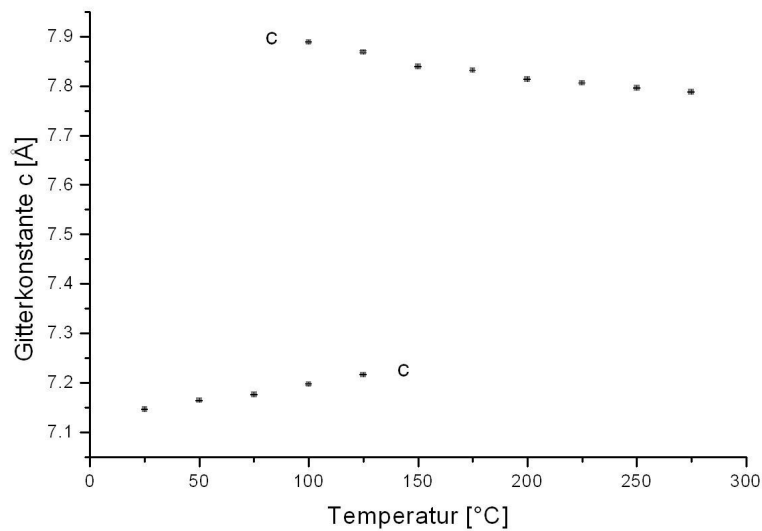


Abbildung 4.13: Gitterkonstante c von RbNaC₂-I (25-125°C) und RbNaC₂-II (100-275°C) in Abhängigkeit von der Temperatur

Das Volumen der Elementarzelle nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu. Anhand der Auftragung in Abbildung 4.14 erkennt man eine deutliche, sprunghafte Änderung des Volumens beim Übergang von der Raumtemperatur- zur Hochtemperaturmodifikation, der damit als ein Phasenübergang erster Ordnung beschrieben werden kann [63].

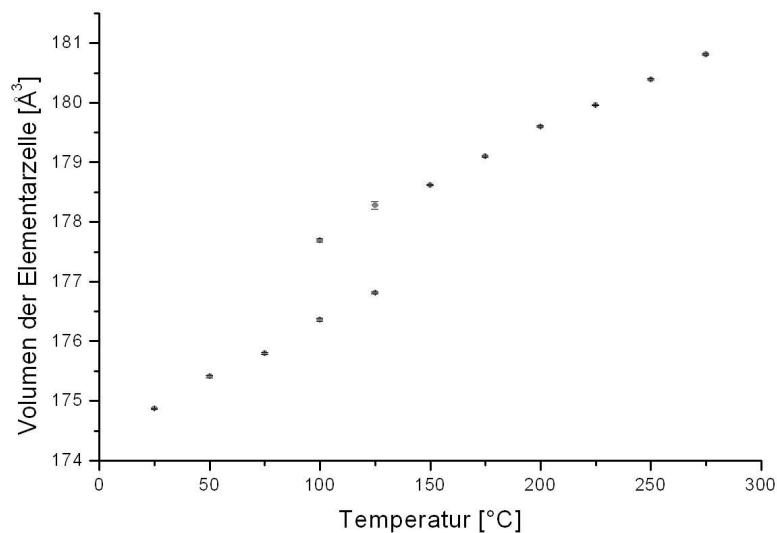


Abbildung 4.14: Volumen der Elementarzellen der Raumtemperatur- (25-125°C) und der Hochtemperaturmodifikation (100-275°C) von RbNaC₂ in Abhängigkeit von der Temperatur.

4.2.3. RbNaC₂-II

4.2.3.1. Kristallstruktur

Oberhalb von 100°C treten im Röntgenpulverdiffraktogramm von RbNaC₂-I zusätzliche Reflexe auf. Diese ließen sich tetragonal mit folgenden Gitterparametern indizieren:

$$a = 4,7735(1) \text{ \AA}$$

$$c = 7,8394(4) \text{ \AA}$$

$$V = 178,63(1) \text{ \AA}^3$$

Vergleicht man die Werte mit den für RbNaC₂-I gefundenen Gitterparametern, sieht man eine sehr große Ähnlichkeit der Volumina. Daher wurde davon ausgegangen, dass hier, wie bei RbNaC₂-I auch, in einer Elementarzelle zwei Formeleinheiten RbNaC₂ vorliegen. Die systematischen Auslöschungen der indizierten Reflexe führten zur Raumgruppe P4/nmm (Nr. 129), die auch deshalb sehr wahrscheinlich ist, da sie durch eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung mit der Raumgruppe Pmmn (Nr. 59) von RbNaC₂-I verknüpft ist. Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden [52]. Abbildung 4.15 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm von RbNaC₂-II bei 150°C.

Der Phasenübergang kann auch im DTA/TG-Verlauf (Abbildung 8.30) detektiert werden. Er ist jedoch im Gegensatz zur Phasenumwandlung der Verunreinigung Na₂C₂ bei 275°C nur als sehr breites, schwaches endothermes Signal bei 140°C zu sehen. Dies spricht für eine minimale Strukturänderung, die bei diesem Phasenübergang stattfindet.

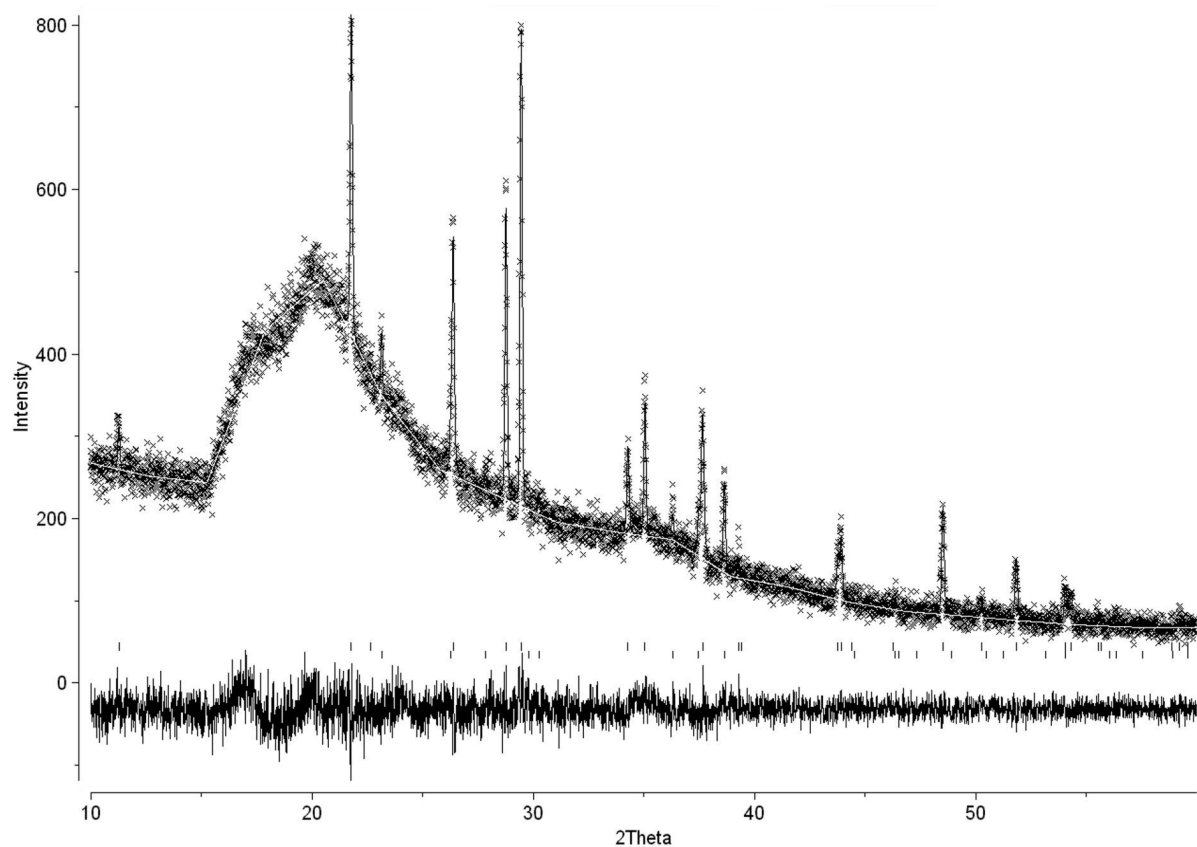


Abbildung 4.15: Röntgenpulverdiffraktogramm (Stoe Stadi MP, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) von $\text{RbNaC}_2\text{-II}$ bei 150°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von $\text{RbNaC}_2\text{-II}$ (obere Reihe) und Na_2C_2 in der tetragonalen Modifikation (untere Reihe) an.

Tabelle 4.12: Daten zur Strukturverfeinerung von RbNaC₂-II.

Summenformel	RbNaC ₂
Molmasse	132,48 g/mol
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/nmm (Nr. 129)
Gitterparameter	a = 4,7735(1) Å c = 7,8394(4) Å
Zellvolumen	178,63(1) Å ³
Formeleinheiten	Z = 2
Meßinstrument	Stoe Stadi MP, Debye-Scherrer-Diffraktometer mit PSD-Detektor, Ge-Monochromator, Quarzglaskapillare (∅ = 0,3 mm), λ = 1,5406 Å
Messbereich	10° ≤ 2θ ≤ 60°
Verfeinerter Bereich	10° ≤ 2θ ≤ 60°, 5001 Datenpunkte
Messtemperatur	150°C
Strukturlösung	Direkte Methoden
verwendete Rechnerprogramme	EXPO, GSAS
Anzahl der unabhängigen Reflexe	51
Verunreinigung (Gewichtsanteil)	30(3) % Na ₂ C ₂ (tetragonale Modifikation)
Anzahl der verfeinerten Phasen	2
Zahl der verfeinerten Parameter	40 (inkl. 20 Untergrundparameter)
R _p	0,0534
wR _p	0,0692
R _B	0,1049
χ ²	0,9863

Tabelle 4.13: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{RbNaC}_2\text{-II}$.

Atom	Wyckoffposition	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Rb	2c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1523(6)	6,7(3)
Na	2b	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	5,5(8)
C1	2c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,776(3)	7(1)
C2	2c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,623(3)	7(1)

Die Verbindung $\text{RbNaC}_2\text{-II}$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$. Damit ist sie bei Reduktion der Hanteln auf ihre Schwerpunkte isotyp zu der Interalkalimetallverbindung RbNaS [62]. Das Koordinationspolyeder um eine Acetylidhantel ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Es ist ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma, bei dem die Natriumatome nun ein perfektes Quadrat bilden.

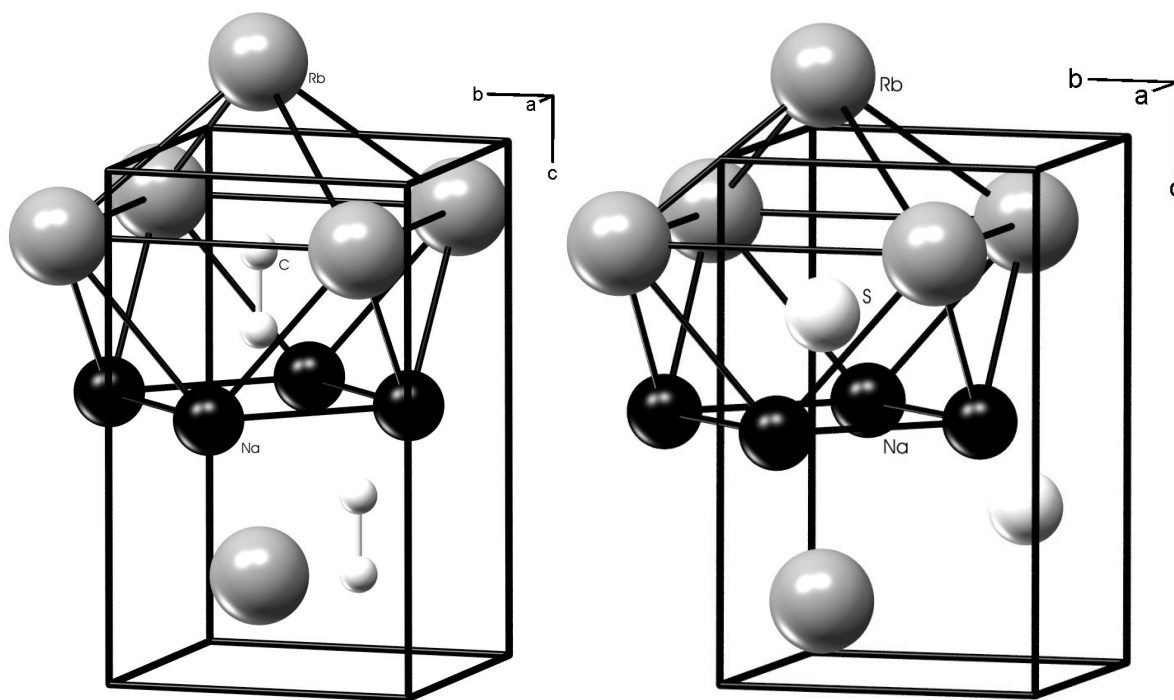
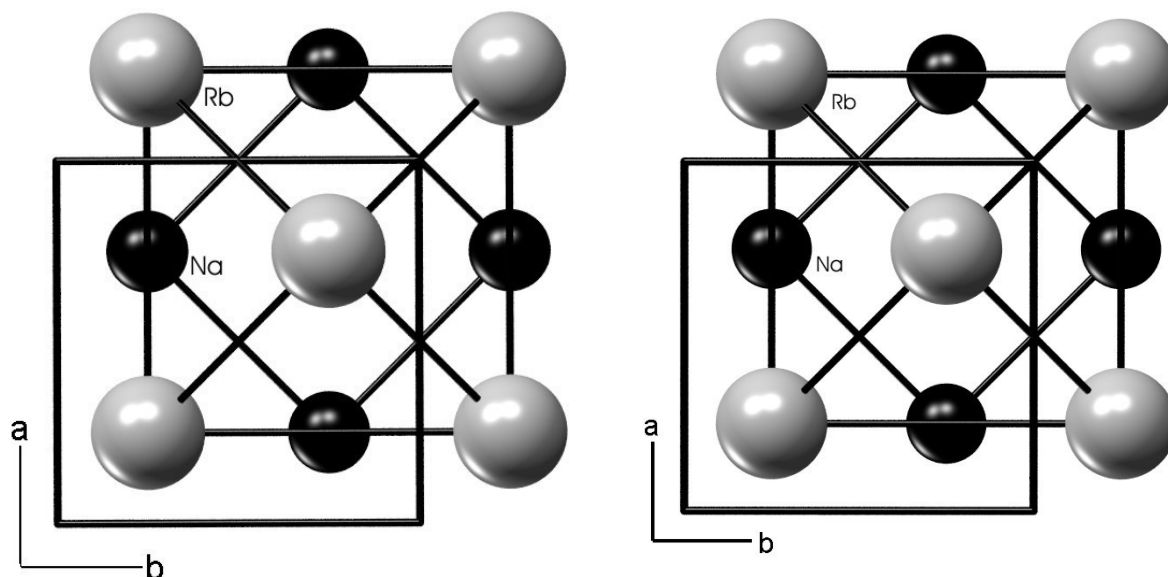


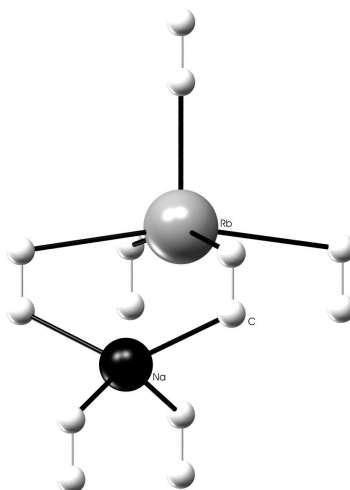
Abbildung 4.16: Kristallstrukturen von $\text{RbNaC}_2\text{-II}$ (links) und RbNaS (rechts). Die Metallkoordinationspolyeder um eine Acetylidhantel (Rb-C- bzw. $\text{Na-C-Abstände} \leq 3,4 \text{ \AA}$) und um ein Sulfidion sind dargestellt.

Tabelle 4.14: Strukturparameter von $\text{RbNaC}_2\text{-II}$ im Vergleich zu RbNaS .

	$\text{RbNaC}_2\text{-II}$			RbNaS		
Raumgruppe, Z	P4/nmm, 2			P4/nmm, 2		
a [Å]	4,7735(1)			4,696(1)		
c [Å]	7,8394(4)			7,559(1)		
V [Å ³]	178,63(1)			166,69(5)		
Atomlagen	x	y	z	x	y	z
Rb	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1512(7)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1493(1)
Na	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$
C1/S	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,763(4)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,6944(3)
C2	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,610(5)			

Abbildung 4.17: Blick auf die Elementarzellen von $\text{RbNaC}_2\text{-II}$ (links) und RbNaS (rechts) entlang [001]. Die Koordinationspolyeder um eine Acetylidhantel sowie ein Sulfidion sind dargestellt.

Die Natriumionen sind in verzerrt tetraedrischer Koordination von vier Acetylidhanteln *end-on* koordiniert. Die Rubidiumionen werden quadratisch pyramidal ($d_{\text{Rb-C}} < 3,4 \text{ Å}$) von fünf Acetylidhanteln *end-on* umgeben (Abbildung 4.18). Die zur oktaedrischen Koordination ergänzende sechste Hantel ist mit $3,76 \text{ Å}$ nur noch $0,3 \text{ Å}$ weiter entfernt.

Abbildung 4.18: Koordinationssphären des Rubidium- und des Natriumatoms in $\text{RbNaC}_2\text{-II}$.Tabelle 4.15: Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) in $\text{RbNaC}_2\text{-II}$ im Vergleich zu Na_2C_2 und Rb_2C_2 .

Atome	Abstand ($\text{RbNaC}_2\text{-II}$)	Abstand (Na_2C_2)	Abstand (hex. Rb_2C_2)	Abstand (orth. Rb_2C_2)
Rb-Rb	4x 4,135(6) 4x 4,7735(1)		2x 3,779(2) 2x 3,958(3) 4,013(3) 2x 4,090(2) 4,148(3) 2x 4,732(2)	2x 3,839(4) 3,968(6) 2x 3,983(5) 2x 4,018(4) 4,211(6) 2x 4,837(3)
Rb-Na	4x 3,623(4)			
Na-Na	4x 3,3754(1)	2x 3,229(3) 2x 3,389(3) 2x 3,471(3)		
Rb-C	2,95(3) 4x 3,422(5) 3,69(3) 4x 3,81(1)		2x 3,086(2) 2x 3,132(3) 2x 3,199(2) 3,294(3)	2x 3,107(4) 3,124(6) 3,148(6) 2x 3,272(4) 3,447(6)
Na-C	4x 2,58(1)	2x 2,617(4) 2x 2,681(4) 2x 2,798(4)		
C-C	1,197(5)*	1,204(8)	1x 1,273(4)	1x 1,224(7)

* mit soft constraint ($1,20 \pm 0,003$ Å fixiert)

Die gefundenen Abstände in $\text{RbNaC}_2\text{-II}$ sind in guter Übereinstimmung mit den Vergleichsverbindungen Na_2C_2 und Rb_2C_2 . Der Wert für den C-C-Abstand wurde bei der Verfeinerung mittels soft constraint auf $1,20 \pm 0,003$ Å festgesetzt.

4.3. Ternäre Alkalimetallübergangsmetallacetylide

4.3.1. Synthese

Die Synthese der ternären Alkalimetallübergangsmetallacetylide erfolgte weitgehend nach den in der Literatur beschriebenen Vorschriften [35-37]. Dabei gelang es im Fall der Alkalimetallpalladiumacetylide mit $A = \text{Na, K, Rb}$ durch mehrmaliges Homogenisieren und anschließendes Heizen das Produkt als farbiges Pulver zu erhalten. Na_2PdC_2 fiel, anders als in der Literatur beschrieben, nicht schwarz, sondern als rotes Pulver an. K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 ergaben beide ein gelbes Pulver. Die Synthesen wurden grundsätzlich mit einem Überschuss des jeweiligen Alkalimetallacetylids durchgeführt.

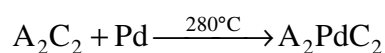


Abbildung 4.19: Synthese der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide ($A = \text{Na-Cs}$).

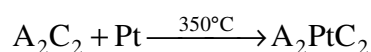


Abbildung 4.20: Synthese der ternären Alkalimetallplatinacetylide ($A = \text{Na-Cs}$).

4.3.2. Kristallstrukturen

Die ternären Acetylide A_2PdC_2 und A_2PtC_2 ($A = \text{Na-Cs}$) kristallisieren isotyp in der trigonalen Raumgruppe $\overline{\text{P}}3\text{m1}$. Entlang der c-Achse verlaufen $\infty^1[\text{M}(\text{C}_2)_{2/2}^{2-}]$ -Ketten, die durch das jeweilige Alkalimetall separiert werden. Die Palladium- bzw. Platinatome liegen in der Oxidationsstufe 0 vor und binden in, für Atome mit d^{10} -Elektronenkonfiguration typisch linearer Koordination an zwei end-on gebundene Acetylidhanteln. Daher expandiert die Zelle mit zunehmender Größe des Alkalimetalls in c-Richtung kaum, dafür aber in a- und b-Richtung umso deutlicher.

Die temperaturabhängigen Neutronenbeugungsuntersuchungen (Abbildungen 8.1-8.18) an K_2PdC_2 , K_2PtC_2 und Rb_2PdC_2 lieferten qualitativ sehr gute Daten. Die Gitterkonstanten c, entlang derer die C_2^{2-} -Hanteln orientiert sind, verkürzen sich mit steigender Temperatur. Die Gitterkonstante a wurde hingegen mit steigender Temperatur größer. Dies ist damit zu erklären, dass die Präzessionsbewegung der Acetylidhantel mit fallender Temperatur schwächer wird, so dass die Hantel im zeitlichen Mittel häufiger auf der Zellachse zum

Liegen kommt. Dadurch werden die $^1\left[M(C_2)_{2/2}^{2-}\right]$ -Ketten länger und damit auch die Zellachse c. Die Zellvolumina nehmen aber erwartungsgemäß mit fallender Temperatur ab.

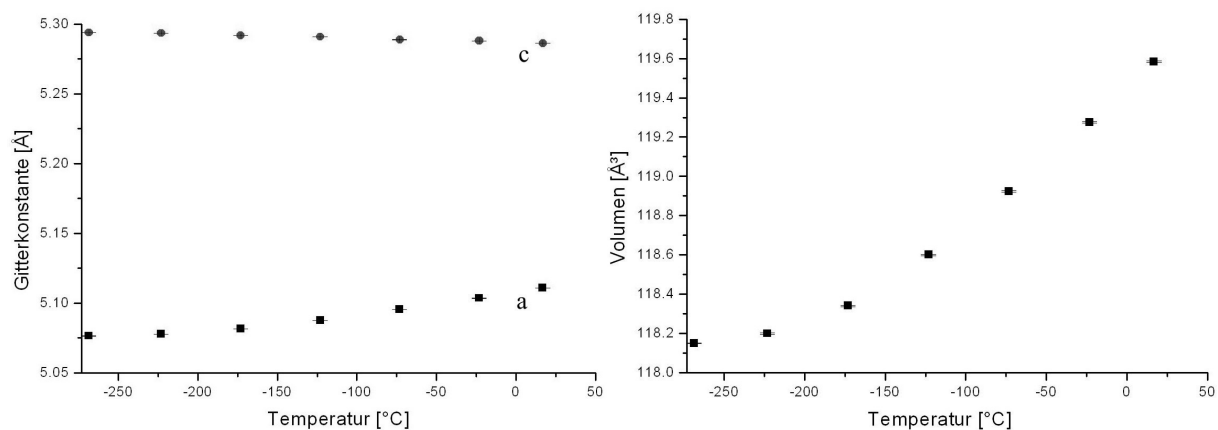


Abbildung 4.21: Auftragung der Gitterkonstanten a und c sowie des Volumens der Elementarzelle von K_2PdC_2 in Abhängigkeit von der Temperatur.

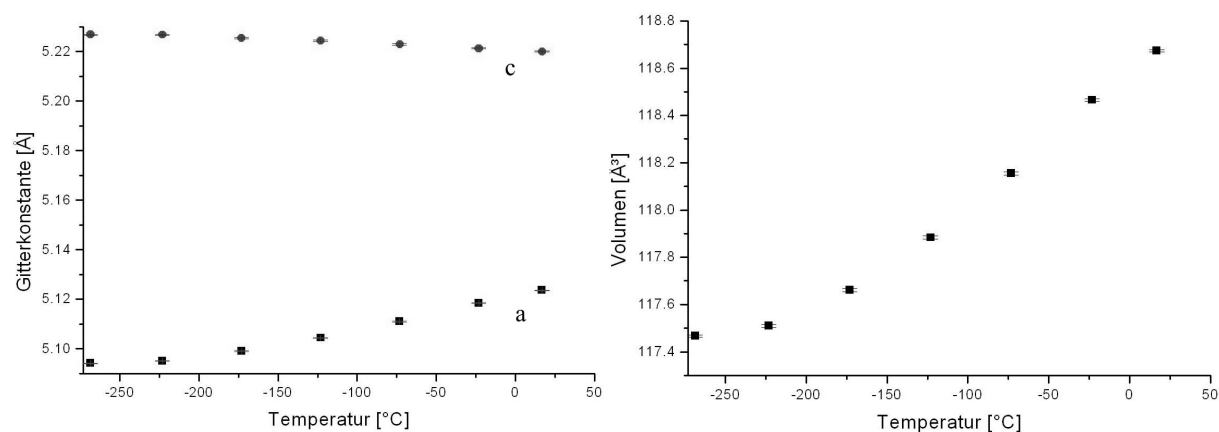


Abbildung 4.22: Auftragung der Gitterkonstanten a und c sowie des Volumens der Elementarzelle von K_2PtC_2 in Abhängigkeit von der Temperatur.

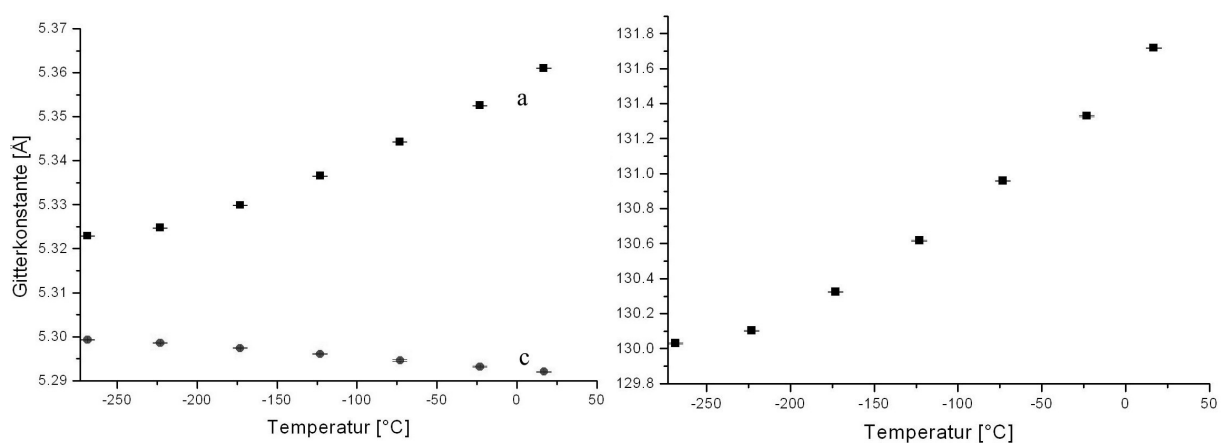


Abbildung 4.23: Auftragung der Gitterkonstanten a und c sowie des Volumens der Elementarzelle von Rb_2PdC_2 in Abhängigkeit von der Temperatur.

4.3.3. Bestimmung der Bandlücken

Die direkte Bandlücke konnte an den farbigen Verbindungen A_2PdC_2 ($A = Na, K, Rb$) anhand der Absorptionskante im Spektrum der diffusen Reflexion bestimmt werden.

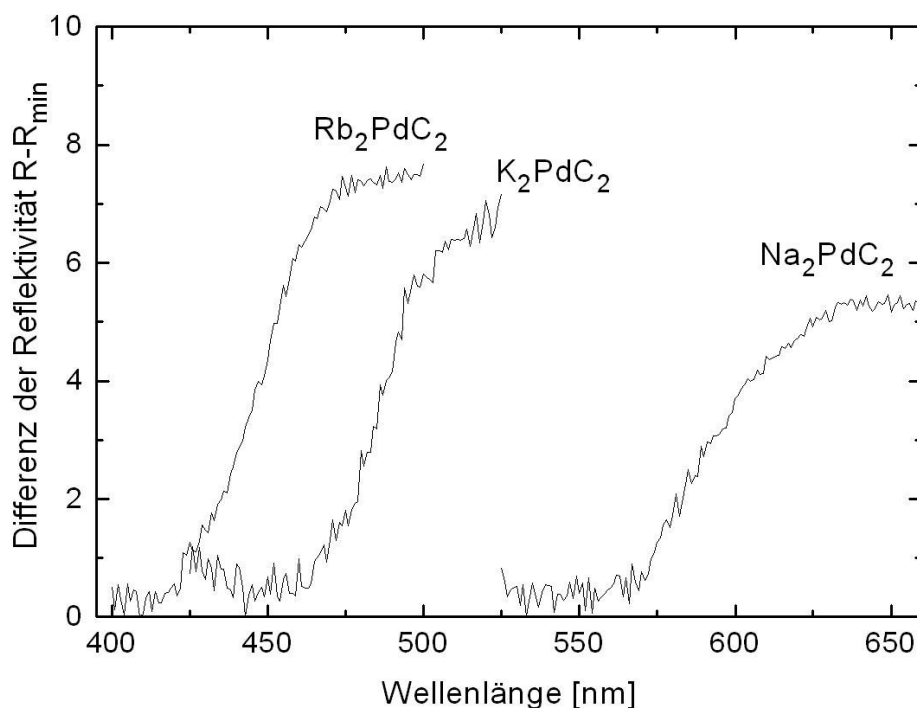


Abbildung 4.24: Messung der diffusen Reflexion an A_2PdC_2 ($A = Na-Rb$).

Die gefundenen Werte für die direkte Bandlücke sind in Tabelle 4.16 aufgeführt. Mit Zunahme der Ordnungszahl des Alkalimetalls vergrößert sich die direkte Bandlücke. Ferner passen die ermittelten Bandlücken gut zu den Farben der Proben.

Tabelle 4.16: Ergebnisse der Bestimmung der direkten Bandlücke von ternären Alkalimetall-palladiumacetyliden mittels diffuser Reflexion.

	Farbe	$\lambda_{\text{Wendepunkt}}$ [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	E [eV]
Na_2PdC_2	rot	594	16835	2,09
K_2PdC_2	gelb	486	20576	2,55
Rb_2PdC_2	gelb	448	22321	2,77

Die aus den bei -269°C durchgeführten Neutronenbeugungsuntersuchungen erhaltenen Kristallstrukturdaten dienen als Grundlage für Bandstrukturechnungen. In Abbildung 4.25 sind die Bandstrukturen mit direkter und indirekter Bandlücke dargestellt. Zur Verdeutlichung der Symmetriepunkte im reziproken Raum (des k -Vektors) ist die Brillouin-Zone einer hexagonalen Zelle abgebildet.

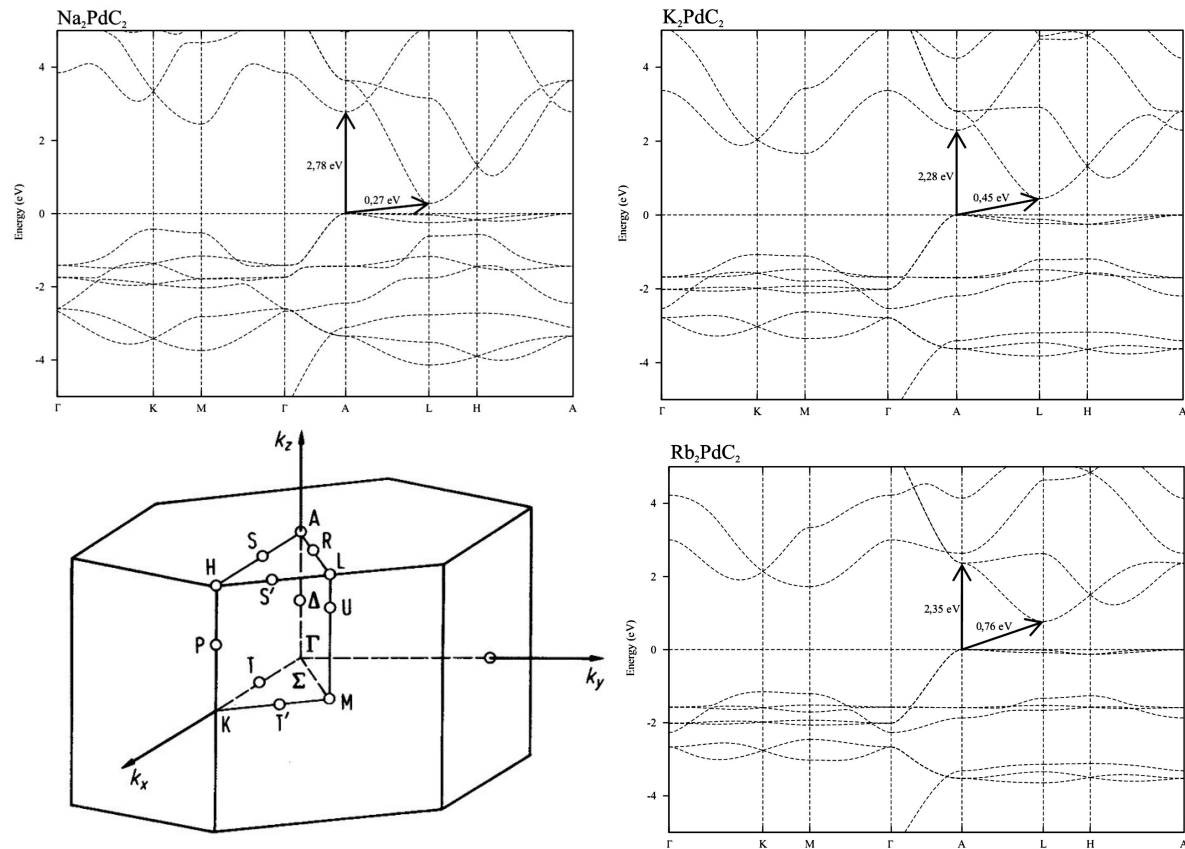


Abbildung 4.25: Bandstrukturen von A_2PdC_2 ($A = \text{Na-Rb}$). Die Fermienergie ist bei $E = 0 \text{ eV}$.

Eine Gegenüberstellung der erhaltenen Bandlücken ist in Tabelle 4.17 aufgeführt. Die Ergebnisse aus diffuser Reflexion und den berechneten Bandstrukturen für die direkten Bandlücken zeigen deutliche Abweichungen. Der Wert für die direkte Bandlücke von Na_2PdC_2 ist deutlich zu groß und auch der aus diffuser Reflexion erhaltene Trend, dass sich mit zunehmender Ordnungszahl die direkte Bandlücke vergrößert, wird nicht reproduziert. Allerdings ist zu bemerken, dass Bandstrukturechnungen auf LMTO-Niveau meist Bandlücken quantitativ nicht gut reproduzieren können. Oft werden im Vergleich zum Experiment deutlich zu kleine Bandlücken berechnet (bis zu 50 %). Von daher ist es zufriedenstellend, dass die Bandstrukturechnungen die experimentellen direkten Bandlücken zumindest in der Größenordnung richtig wiedergeben. Temperaturabhängige Leitfähigkeits-

messungen an schwarzen Produktpulvern von Na_2PdC_2 hatten ergeben [36], dass die indirekten Bandlücken tatsächlich sehr klein sind (in der Größenordnung 0,1-0,2 eV). Eine genaue Bestimmung dieser indirekten Bandlücken war allerdings damals nicht möglich gewesen. Aber auch hier reproduzieren die Bandstrukturechnungen diese Werte zufriedenstellend (Tabelle 4.17).

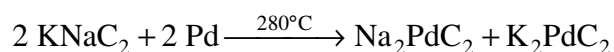
Tabelle 4.17: Direkte und indirekte Bandlücken von ternären Alkalimetallpalladiumacetylenen, ermittelt aus Messungen der diffusen Reflexion und Bandstrukturechnungen (LMTO-Niveau).

	diffuse Reflexion	Bandstrukturechnungen	
	E_{direkt} [eV]	E_{direkt} [eV]	E_{indirekt} [eV]
Na_2PdC_2	2,09	2,78	0,27
K_2PdC_2	2,55	2,28	0,45
Rb_2PdC_2	2,77	2,35	0,76

4.4. Quaternäre Alkalimetallübergangsmetallacetylide

4.4.1. Synthese

Zunächst wurde versucht, quaternäre Alkalimetallübergangsmetallacetylide aus dem Interalkalimetallacetylid KNaC_2 und Palladium bei der für ternäre Alkalimetallübergangsmetallacetylide der Zusammensetzung A_2PdC_2 üblichen Temperatur von 280°C darzustellen. Dabei konnten jedoch nur die bereits bekannten ternären Verbindungen Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 nach folgender Reaktionsgleichung erhalten werden:



Bei temperaturabhängigen Untersuchungen von 140°C - 300°C an der Beamline B2 des HASYLAB in Hamburg konnte die direkte Bildung der ternären Verbindungen beobachtet werden. Ab 200°C bildete sich zunächst K_2PdC_2 und ab 220°C zusätzlich Na_2PdC_2 . Die Indizierung der einzelnen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur offenbarte jedoch ein sehr ungewöhnliches Verhalten. Während das Volumen der Elementarzelle von Na_2PdC_2 mit steigender Temperatur zunahm, wurde es für K_2PdC_2 kontinuierlich kleiner.

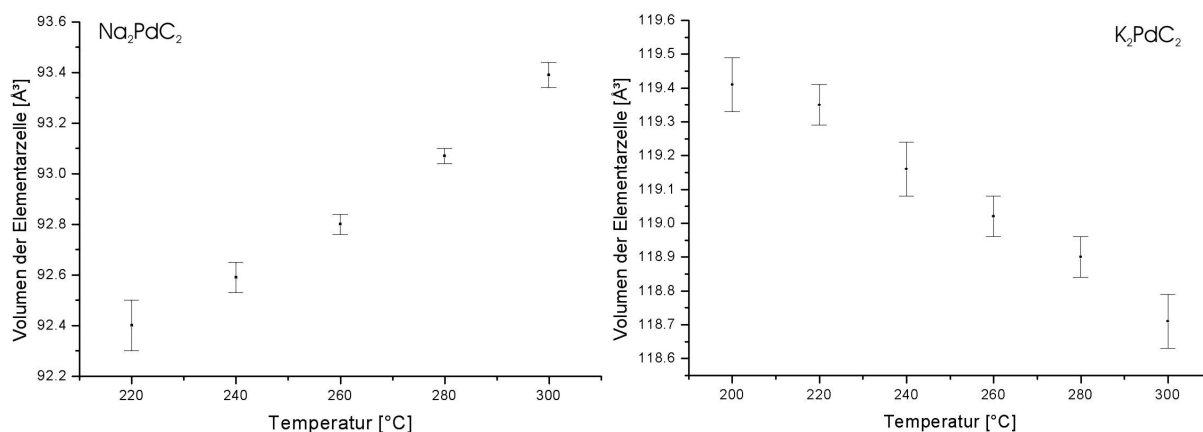


Abbildung 4.26: Volumina der Elementarzellen von Na₂PdC₂ und K₂PdC₂ bei der Umsetzung von KNaC₂ mit Palladium in Abhängigkeit von der Temperatur.

Als mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann man vermuten, dass sich die Alkalimetalle durch Diffusion im Sinne einer Mischkristallbildung auf beide Phasen verteilen. Deshalb sollte es möglich sein, durch längeres Tempern bei höheren Temperaturen zu einer Phase zu gelangen, bei der die Alkalimetalle gleichmäßig im Kristallgitter verteilt sind. Um diese Vermutung zu bestätigen wurden in einem weiteren Experiment die beiden Verbindungen Na₂PdC₂ und K₂PdC₂ bei 300°C miteinander zur Reaktion gebracht.



In der Tat ließ sich auf diesem Weg das quaternäre Acetylid KNaPdC₂ darstellen. Dieser Syntheseweg konnte erfolgreich auf die Systeme Rb/K/Pd/C und Rb/Na/Pd/C übertragen werden. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte die Synthese der drei quaternären Acetylide bestätigt werden. Nach Tempern der Gemische bei 300°C über Nacht konnten im Röntgenpulverdiffraktogramm nur noch Reflexe der quaternären Verbindung beobachtet werden. In Tabelle 4.18 sind die Ergebnisse der Indizierungen im Vergleich zu den Kristallstrukturdaten der jeweiligen ternären Alkalimetallpalladiumacetylide wiedergegeben.

Tabelle 4.18: Gitterkonstanten der Verbindungen KNaPdC₂, RbKPdC₂ und RbNaPdC₂ im Vergleich zu den ternären Verbindungen Na₂PdC₂, K₂PdC₂ und Rb₂PdC₂.

	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Na ₂ PdC ₂	4,464(1)	5,267(1)	90,90(3)
KNaPdC ₂	5,144(2)	5,286(3)	121,13(7)
K ₂ PdC ₂	5,10575(4)	5,28211(7)	119,249(2)
RbKPdC ₂	5,245(2)	5,285(3)	125,90(6)
RbNaPdC ₂	5,307(2)	5,288(2)	128,97(6)
Rb ₂ PdC ₂	5,3567(1)	5,2889(1)	131,426(5)

Die Gitterkonstante c, entlang derer die ${}^1\left[\text{M}(\text{C}_2)_{2/2}^{2-}\right]$ -Ketten ausgerichtet sind, zeigt, wie zu erwarten war, keine signifikante Änderung durch den Austausch der Alkalimetalle. Dafür ändert sich die Gitterkonstante a deutlich. Im Fall des KNaPdC₂ wird allerdings ein höherer Wert für a und damit auch ein höheres Volumen als in K₂PdC₂ gefunden. Dies ist zunächst ein Widerspruch zu den Ergebnissen, die aus den Synchrotrondaten erhalten wurden. Allerdings spiegeln die Synchrotrondaten lediglich die Anfangsphase des Alkalimetallaustausches wieder, da sie in rascher Folge primär zur Bestimmung einer geeigneten Synthesetemperatur aufgenommen wurden und somit nicht das Einstellen des Gleichgewichtes abgewartet wurde. Die Diffraktogramme, die zur Indizierung der in Tabelle 4.18 aufgeführten Werte benutzt wurden, sind hingegen nach dem Einstellen des Gleichgewichtes aufgenommen worden. So wäre es möglich, dass die Zelle zunächst an Volumen verliert und erst nach einer gewissen Zeit an Volumen gewinnt. An den Verbindungen RbKPdC₂ und RbNaPdC₂ kann man einen ähnlichen Effekt beobachten. Hier führt das Natrium in RbNaPdC₂ zwar zu der erwarteten Volumenabnahme im Vergleich zu Rb₂PdC₂, aber im Gegensatz zum Kalium in RbKPdC₂ fällt diese deutlich geringer aus.

4.4.2. Ramanspektroskopische Untersuchungen

Für die drei Verbindungen KNaPdC₂, RbKPdC₂ und RbNaPdC₂ wurden Ramanspektren aufgenommen (Abbildungen 8.22-8.24). Im Wellenzahlenbereich der C-C-Streckschwingung tritt in allen Spektren ein scharfes Signal auf. Die Werte sind in Tabelle 4.19 zusammen mit den Literaturdaten [37] der ternären Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 4.19: Wellenzahlen der C-C-Streckschwingung ternärer und quaternärer Palladiumacetylide.

	$\tilde{\nu} (\text{C} \equiv \text{C}) [\text{cm}^{-1}]$
Na_2PdC_2	1862
KNaPdC_2	1846
K_2PdC_2	1850
RbKPdC_2	1842
RbNaPdC_2	1842
Rb_2PdC_2	1842
Cs_2PdC_2	1841

Die Wellenzahlen der quaternären Verbindungen RbKPdC_2 und RbNaPdC_2 zeigen keinen Einfluss des Alkalimetallaustausches auf die Stärke der C-C-Bindung, da sie sich von denen der ternären Verbindung Rb_2PdC_2 nicht unterscheiden. Umso überraschender ist die Tatsache, dass die Wellenzahl für KNaPdC_2 im Vergleich zu den ternären Verbindungen um einige Wellenzahlen kleiner ist. Dies widerspricht dem Trend, dass mit zunehmender Elektronegativität des Alkalimetalls die Frequenz der Wellenzahl größer wird.

4.5. Raumbedarf des Acetylid-Anions

Durch Subtraktion der von W. Biltz tabellierten Volumeninkremente [64] der entsprechenden Metalle bzw. Metallionen vom Volumen der Elementarzelle pro Formeleinheit (FE) kann man auf den Raumbedarf eines Acetylidanions in den verschiedenen Acetyliden schließen. Anhand dieser Werte lässt sich abschätzen, wie dicht die jeweilige Struktur gepackt ist.

Tabelle 4.20: Volumina pro Formeleinheit (FE) und Volumina der C_2^{2-} -Einheiten in binären und Interalkalimetallacetylid.

	V (FE) [\AA^3]	V (C_2^{2-}) [\AA^3]
Li_2C_2	47,94	42,96
$KLiC_2$	67,87	38,81
Na_2C_2 -II	72,22	50,63
Na_2C_2 -I	72,49	50,91
$KNaC_2$	77,57	40,21
$RbNaC_2$ -I	87,44	43,43
$RbNaC_2$ -II	89,16	45,15
K_2C_2	105,71	52,57
$h\text{-}Rb_2C_2$	108,48	42,07
$o\text{-}Rb_2C_2$	108,67	42,25
$h\text{-}Cs_2C_2$	124,57	38,22
$o\text{-}Cs_2C_2$	125,90	39,56

Die berechneten Werte für die Volumina der C_2^{2-} -Einheiten innerhalb der binären Alkalimetallacetylide weichen stark voneinander ab. Auch die Volumina der C_2^{2-} -Einheiten in den Interalkalimetallverbindungen folgen keinem offensichtlichen Trend. So sind die großen Volumina in den beiden Natrium- und der Kaliumverbindungen überraschend, wohingegen die C_2^{2-} -Einheit im Interalkalimetallacetylid $KNaC_2$ mit $40,21 \text{ \AA}^3$ eher ein durchschnittliches Volumen einnimmt. Dagegen zeigt $RbNaC_2$ das erwartete Verhalten. Der Wert für das Volumen einer C_2^{2-} -Einheit liegt zwischen den Werten der binären Verbindungen Rb_2C_2 und Na_2C_2 .

In Tabelle 4.21 sind die berechneten Volumina für die C_2^{2-} -Einheit der ternären Verbindungen aufgeführt. Hierzu wurden vom Volumen pro Elementarzelle zusätzlich zu den einfach positiven Alkalimetallionen noch die ebenfalls tabellierten Werte für Palladium bzw. Platin in der Oxidationsstufe 0 abgezogen.

Tabelle 4.21: Volumina pro Formeleinheit (FE) und Volumina der C_2^{2-} -Einheiten in verschiedenen ternären Acetylenen.

	V (FE) [\AA^3]	V (C_2^{2-}) [\AA^3]
Na_2PdC_2	90,90	54,72
Na_2PtC_2	91,40	54,80
K_2PdC_2	119,25	51,52
K_2PtC_2	118,65	50,51
Rb_2PdC_2	131,43	50,42
Rb_2PtC_2	130,42	48,99
Cs_2PdC_2	145,09	44,15
Cs_2PtC_2	143,55	42,20

Der Trend, dass mit steigender Ordnungszahl des Alkalimetalls der Raumbedarfs einer C_2^{2-} -Einheit geringer wird, lässt sich in der Reihe der ternären Acetylide sehr gut erkennen. Zusätzlich fällt auf, dass der Raumbedarf der C_2^{2-} -Hantel in den Platinverbindungen geringer ist als in den entsprechenden Palladiumverbindungen. Eine Ausnahme bilden die Natriumverbindungen. Hier beansprucht das Acetylidanion in der Platinverbindung einen etwas größeren Raum als in der entsprechenden Palladiumverbindung.

Tabelle 4.22: Volumina pro Formeleinheit (FE) und Volumina der C_2^{2-} -Einheiten in den quaternären Acetylenen.

	V (FE) [\AA^3]	V (C_2^{2-}) [\AA^3]
$KNaPdC_2$	121,13	69,17
$RbNaPdC_2$	128,97	70,37
$RbKPdC_2$	125,90	51,53

Bei den berechneten Volumina der Acetylidhanteln in den quaternären Verbindungen erhält man für beide Natriumverbindungen mit 70 \AA^3 enorm hohe Werte, wobei man eher durch den Austausch mit einem elektronegativeren Alkalimetall einen niedrigeren Wert erwarten würde. Der Wert für $RbKPdC_2$ passt hingegen sehr gut zwischen die der beiden ternären Verbindungen K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 .

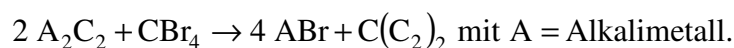
4.6. Weitere Versuche

4.6.1. Versuche zur Synthese von $A'A''C_2$ ($A' = \text{Rb}$, $A'' = \text{K}$; $A' = \text{Cs}$, $A'' = \text{Na-Rb}$)

Analog zu den Interalkalimetallacetylid KNaC_2 und RbNaC_2 wurden Versuche zur Synthese von RbKC_2 , CsNaC_2 , CsKC_2 und CsRbC_2 durchgeführt. Es konnten keine zur Indizierung brauchbare Diffraktogramme erhalten werden. In einigen Fällen bestand das Problem in der Überlagerung einiger Reflexe mit Fremdrelexen. In anderen Fällen führte die schlechte Kristallinität der aus flüssigem Ammoniak erhaltenen Proben zu stark verbreiterten Reflexen. Im Falle der Cäsiumverbindungen führte die erhöhte Absorption der Röntgenstrahlung durch die schweren Cäsiumatome zu Diffraktogrammen mit sehr geringer Intensität.

4.6.2. Versuche zur Synthese von $\text{C}(\text{C}_2)_2$ aus A_2C_2 und CBr_4

Es wurden zudem einige Versuche zur Darstellung einer neuen Modifikation von Kohlenstoff durchgeführt. Ausgehend von einem Alkalimetallacetylid und Brommethan sollten durch mechanische Aktivierung in einer Pulvermühle das entsprechende Alkalimetallbromid und die postulierte neue Modifikation des Kohlenstoffs nach folgender Reaktionsgleichung entstehen:



In Abbildung 4.27 ist die postulierte Kohlenstoffmodifikation in einer perspektivischen Sicht dargestellt. Diese Struktur wurde erhalten, indem man von ideal tetraedisch koordiniertem Kohlenstoff (sp^3) ausgeht und diese Tetraeder mit C_2 -Hanteln verknüpft. Es ergibt sich eine hochsymmetrische kubische Struktur. Für die $\text{C}-\text{C}$ - und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstände wurden die bekannten Werte 1.54 \AA bzw. 1.20 \AA angenommen. In der Abbildung 4.27 kann man gut die diamantartig verknüpften sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome erkennen, die über C_2^{2-} -Einheiten verknüpft werden.

Die hypothetische kubische Zelle ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) hätte folgende Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 9,85 \text{ \AA} \\ V &= 955,67 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Die Umsetzung der im Verhältnis 2:1 eingesetzten Edukte fand teilweise schon im Mahlbecher, teilweise erst bei anschließendem Mörsern unter Argonatmosphäre explosionsartig statt. Das erhaltene schwarze Pulver enthielt Alkalimetallbromid, was durch Waschen mit VE-Wasser entfernt wurde. Der Rückstand war schwarz glänzend, zeigte jedoch weder Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm noch Signale im Ramanspektrum (Abbildung 8.25). Aus diesem Grund wurde das Produkt nicht weiter charakterisiert.

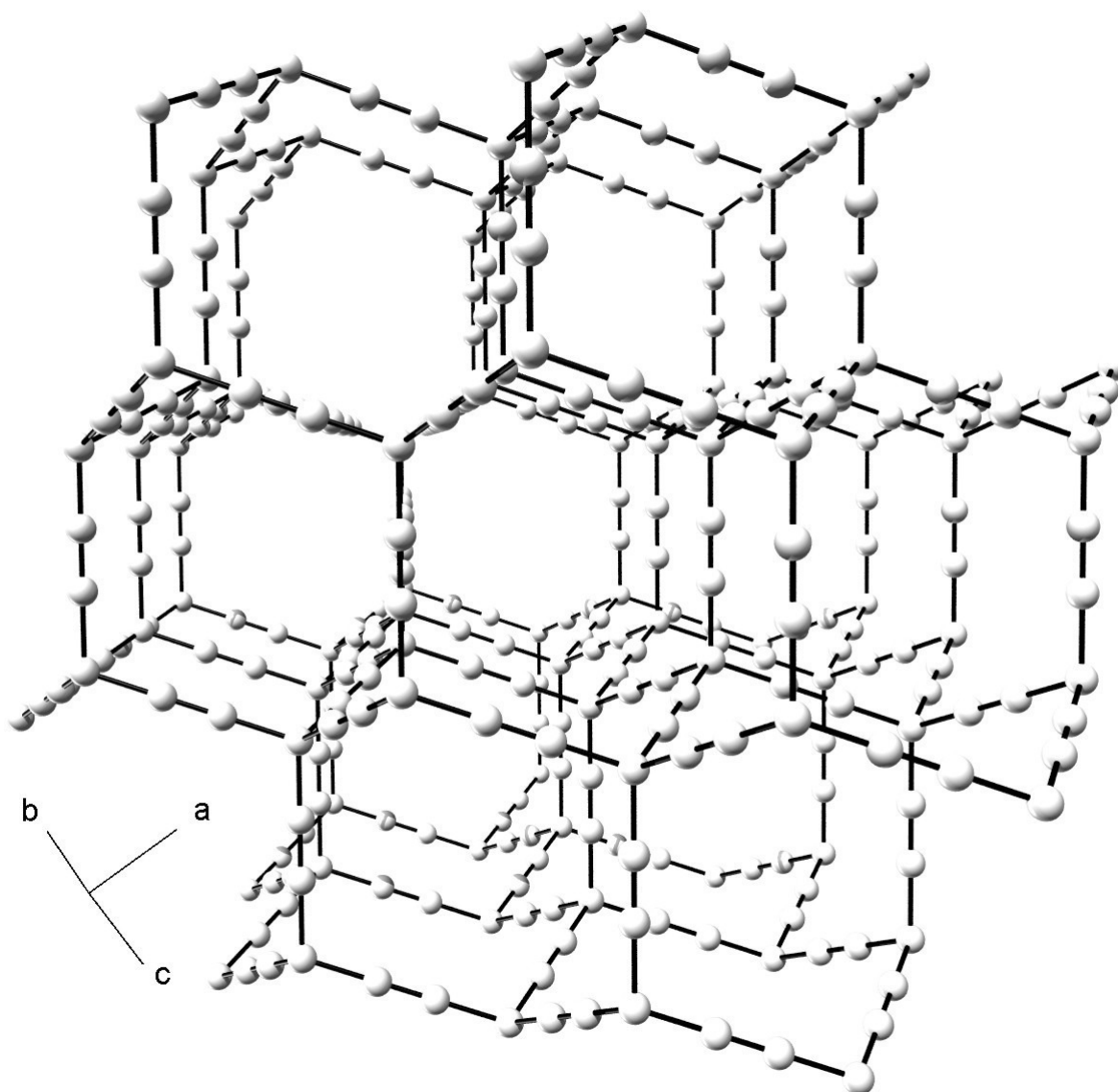


Abbildung 4.27: Perspektivische Darstellung einer neuen hypothetischen Modifikation des Kohlenstoffs.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, die beiden Interkalimetallacetylide KNaC_2 und RbNaC_2 zu synthetisieren, ihre Kristallstruktur aufzuklären und sie spektroskopisch zu untersuchen. Beide Verbindungen zeigen Ähnlichkeiten sowohl zu einigen binären Alkalimetallacetylen als auch zu den entsprechenden Interkalimetallchalkogeniden. An beiden Verbindungen wurden spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Demnach ist die C-C-Streckschwingung im KNaC_2 IR-aktiv, die von RbNaC_2 ist Raman-aktiv. Die gefundenen Banden liegen beide im für eine C-C-Dreifachbindung erwarteten Bereich.

Für RbNaC_2 konnte zudem mittels temperaturabhängiger Röntgenbeugungsuntersuchungen am Pulver eine Phasenumwandlung 1. Ordnung nachgewiesen werden. Die entsprechende Hochtemperaturmodifikation konnte strukturell aufgeklärt werden. Für KNaC_2 stehen temperaturabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen noch aus. Vergleicht man die DTA/TG-Kurven beider Substanzen miteinander, zeigt KNaC_2 bei 150°C ein zu RbNaC_2 ähnliches endothermes Signal. Dies deutet auf eine Phasenumwandlung von KNaC_2 hin.

Die Synthese und strukturelle Aufklärung weiterer Interkalimetallacetylide gelang nur unzureichend, da Reflexüberlagerungen mit Nebenprodukten und das mögliche Vorliegen weiterer Modifikationen die Indizierung erschwerten. Des Weiteren erschwerten eine mäßige Kristallinität der Proben und starke Absorption bei den cäsiumhaltigen Verbindungen das Indizieren der Reflexe. Der Blick zur analogen Substanzklasse der Interkalimetallchalkogenide könnte hier möglicherweise bei zukünftigen Indizierungsversuchen hilfreich sein.

Es ist ferner gelungen, die ternären Verbindungen Na_2PdC_2 , K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 mit hoher Reinheit darzustellen. Dadurch konnten die in der Literatur als schwarze Pulver beschriebenen Verbindungen farbig erhalten werden. Na_2PdC_2 fällt als rotes Pulver an. K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 sind gelb gefärbt. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, mittels diffuser Reflexion optisch die direkte Bandlücke an diesen Verbindungen zu bestimmen. Die direkte Bandlücke von Na_2PdC_2 beträgt 2,09 eV und ist damit deutlich kleiner als die direkten Bandlücken, die aus Bandstrukturrechnungen [36] ermittelt wurden. Für K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 wurden mit 2,55 eV und 2,77 eV leicht zunehmende Werte für die direkte Bandlücke gemessen. Entsprechend der gleichen Farbe der Proben von K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 liegen die beiden Werte aber relativ nah beisammen.

An K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 wurden Neutronenbeugungsuntersuchungen durchgeführt, die äußerst präzise Kristallstrukturdaten lieferten. Auf Grundlage dieser Daten wurden

Bandstrukturrechnungen auf LMTO-Niveau im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Ein quantitativer Vergleich der Energien der direkten Bandlücken konnte aber nur bedingt gezogen werden, da Bandstrukturen berechnet auf LMTO-Niveau erfahrungsgemäß nur sehr ungenau die wirklichen Bandlücken widerspiegeln. Es ist aber festzuhalten, dass zumindest die Größenordnung der gemessenen und berechneten Bandlücken zufriedenstellend übereinstimmen.

Mit der Darstellung der Interalkalimetallacetylide KNaC_2 und RbNaC_2 war es möglich, Versuche zur Darstellung quaternärer Alkalimetallacetylide durchzuführen. Es konnte anhand temperaturabhängiger Röntgenbeugungsuntersuchungen gezeigt werden, dass sich zunächst die ternären Verbindungen bilden. Durch leichtes Erhöhen der Reaktionstemperatur auf 300°C wandeln sich die ternären Verbindungen in die quaternären Verbindungen um. Damit konnte ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit ein erfolgreicher Syntheseweg zur Darstellung quaternärer Alkalimetallübergangsmetallverbindungen erschlossen werden. Für die höheren Homologen als auch für die entsprechenden Platinverbindungen muss dieser Reaktionsweg noch bestätigt werden. Ergänzend könnten genauere temperaturabhängige Röntgenbeugungspulveruntersuchungen ein besseres Verständnis des Reaktionsmechanismus liefern. Das Vorliegen von $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen wurde für KNaPdC_2 , RbNaPdC_2 und RbKPdC_2 mittels Ramanspektroskopie bestätigt.

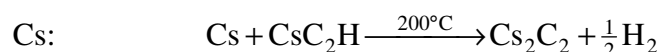
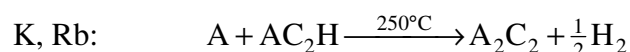
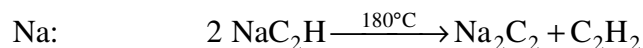
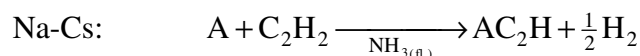
6. Experimenteller Teil

6.1. Verwendete Chemikalien

Tabelle 6.1: Verwendete Chemikalien mit Bezugsquelle und Reinheit

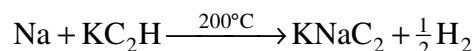
Chemikalien	Bezugsquelle, Reinheit
Acetylen	Linde (techn.) über Molsieb (3A) und Aktivkohle geleitet.
Ammoniak	GHC Gerling, Holz & Co., 99,95%
Argon	Linde, 99,996% über Oxsorb (Air Liquide) geleitet.
Cäsium	ABCR, 99,98%
Kalium	Merk, >98%
Kaliumacetylid	dargestellt nach [25], röntgenographisch rein
Kaliumhydrogenacetylid	dargestellt nach [25], röntgenographisch rein
Natrium	Degussa, 99%
Natriumacetylid	dargestellt nach [25], röntgenographisch rein
Natriumhydrogenacetylid	dargestellt nach [25], röntgenographisch rein
Palladium	Fällung als Palladiumschwamm [46], röntgenographisch rein
Platin	Fällung als Platinschwamm [46], röntgenographisch rein
Rubidium	ABCR, 99,9%
Rubidiumacetylid	dargestellt nach [26], röntgenographisch rein
Rubidiumhydrogenacetylid	dargestellt nach [26], röntgenographisch rein
Tetrabrommethan	Aldrich, 99%
Graphit	bei 800°C im dynamischen Vakuum über Nacht ausgeheizt

6.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von A_2C_2 (A = Na-Cs)



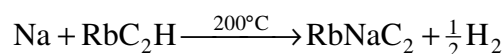
Das entsprechende Alkalimetall wird in flüssigem Ammoniak suspendiert und bis zur Entfärbung der Elektridlösung Acetylen übergeleitet. Das entstandene weiße Alkalimetallhydrogenacetylid wird im Falle des Natriums im dynamischen Vakuum auf 180°C erhitzt. Die höheren Homologen werden mit der äquimolaren Menge oder leichtem Überschuß des jeweiligen Alkalimetalls in flüssigem Ammoniak aufgeschlämmt und im Vakuum auf 250°C (bzw. 200°C für Cs_2C_2) geheizt. Die Reaktion lässt sich gut anhand des leichten Druckanstiegs verfolgen. Nach Beendigung der H_2 -Entwicklung zeigt das Manometer den ursprünglichen Druck an und der Ofen wird abgeschaltet und auf Raumtemperatur abgekühlt.

6.3. Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $KNaC_2$



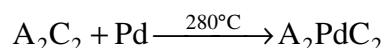
56,9 mg (2,5 mmol) elementares Natrium und 129,0 mg (2 mmol) KC_2H werden in flüssigem Ammoniak aufgeschlämmt und nach Entfernen des Ammoniaks für 12 Stunden unter dynamischem Vakuum auf 200°C erhitzt. Dabei lässt sich ein Druckanstieg beobachten. Nach Beendigung der Reaktion und Einstellen des ursprünglichen Drucks wird der Ofen ausgeschaltet und auf Raumtemperatur abgekühlt.

6.4. Arbeitsvorschrift zur Darstellung von RbNaC_2



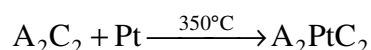
57,8 mg (2,5 mmol) elementares Natrium und 222,3 mg (2 mmol) RbC_2H werden in flüssigem Ammoniak aufgeschlämmt und nach Entfernen des Ammoniaks für 12 Stunden unter dynamischem Vakuum auf 200°C erhitzt. Hierbei steigt der Druck aufgrund der Gasentwicklung ebenfalls leicht. Nachdem sich der Druck wieder auf den ursprünglichen Wert eingestellt hat, wird der Ofen ausgeschaltet und auf Raumtemperatur abgekühlt.

6.5. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von A_2PdC_2 ($\text{A} = \text{Na-Cs}$)



Palladium wird mit einem Überschuss des entsprechenden Alkalimetallacetylide sorgfältig vermengt, zu einer Tablette gepresst und unter Argon in eine Glasampulle eingeschmolzen. Der Ansatz wird in einem Röhrenofen über Nacht bei 280°C geheizt. Dieser Vorgang wird nach erneutem Homogenisieren des Ansatzes im Achatmörser zweimal wiederholt. Beim Zerreiben sieht man (im Falle $\text{A} = \text{Na-Rb}$) zunächst nur schwach die Farbe des entstandenen Produktes, die sich aber mit jedem weiteren Zyklus intensiviert. Cs_2PdC_2 bleibt auch nach mehreren Zyklen schwarz.

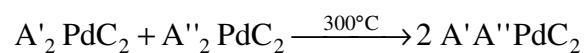
6.6. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von A_2PtC_2 ($\text{A} = \text{Na-Cs}$)



Platin wird mit einem Überschuss des entsprechenden Alkalimetallacetylide sorgfältig vermengt, zu einer Tablette gepresst und unter Argon in eine Glasampulle eingeschmolzen. Der Ansatz wird in einem Röhrenofen über Nacht bei 280°C geheizt. Dieser Vorgang wird

nach erneutem Homogenisieren des Ansatzes zweimal wiederholt, führt allerdings in allen Fällen auch nach mehreren Zyklen zu schwarzen Produkten.

6.7. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $A'A''PdC_2$ ($A','' = Na-Rb$)



Äquimolare Mengen von A'_2PdC_2 und A''_2PdC_2 werden in einem Achatmörser sorgfältig vermengt und in Glaskapillaren (3 mm Ø) unter Argonatmosphäre luftdicht abgeschmolzen. Die Kapillaren werden in einem Röhrenofen über Nacht bei 300°C zur Reaktion gebracht.

7. Literatur

- [1] A. F. de Fourcroy, *Encyclopédie Methodique*, Ed. L. B. G. de Morveau, Paris, **1796**.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [3] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5 ed., Clarendon Press, Oxford, **1984**.
- [4] P. T. B. Shaffer, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 25, 477-488, **1969**.
- [5] H. K. Clark, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2115-2119, **1943**.
- [6] K. Nakamura, M. Yashima, *Mater. Sci. Eng., B*, 148, 69-72, **2008**.
- [7] I. G. Wood, L. Vočadlo, K. S. Knight, D. P. Dobson, W. G. Marshall, G. D. Price, J. Brodholt, *J. Appl. Crystallogr.*, 37, 82-90, **2004**.
- [8] P. Karen, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.*, 45, 549-557, **1991**.
- [9] D. W. Jones, I.J. McColm, J. Yerkess, *J. Solid State Chem.*, 92, 301-311, **1991**.
- [10] M. Atoji, *J. Solid State Chem.*, 26, 51-57, **1978**.
- [11] M. von Stackelberg, E. Schnorrenberg, *Z. Phys. Chem., Abt. B*, 27, 37-49, **1934**.
- [12] E. Staritzky, *Anal. Chem.*, 28, 915, **1956**.
- [13] R. Juza, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 311, 62, **1961**.
- [14] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 625, 1440-1446, **1999**.
- [15] H. Fjellvåg; P. Karen, *Inorg. Chem.*, 31, 3260-3263, **1992**.
- [16] H. Föppl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 70, 401, **1958**.
- [17] E. Weiss, H. Plass, *Chem. Ber.*, 101, 2947-2955, **1968**.
- [18] M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. M. Fleming, R. Tycko, A. P. Ramirez, T. Siegrist, G. Dabbagh, S. E. Barrett, *Nature*, 356, 416-418, **1992**.
- [19] P. Lagrange, D. Guerard, A. Herold, *Z. Phys. Chem. Abt. B*, 18, 1-28, **1932**.
- [20] J. R. Baran, jr., C. Hendrickson, D. A. Laude, jr., R. J. Lagow, *J. Org. Chem.*, 57, 3759-3760, **1992**.
- [21] M. H. Moissan, *C. R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.*, 126, 302-308, **1898**.
- [22] M. H. Moissan, *C. R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.*, 127, 911-918, **1898**.
- [23] M. H. Moissan, *C. R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.*, 136, 1217-1222, **1903**.
- [24] U. Ruschewitz, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 625, 1599-1603, **1999**.
- [25] K.-H. Klöss, D. Hinz-Hübner, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 2701-2704, **2002**.

- [26] U. Ruschewitz, P. Müller, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 627, 512-522, **2001**.
- [27] R. Nesper, *Habilitationsschrift*, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, **1988**.
- [28] T. Wallraff, *Staatsexamensarbeit*, Universität zu Köln, **2004**.
- [29] U. E. Musanke, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 46, 1177-1182, **1991**.
- [30] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Mh. Chem.*, 95, 319-321, **1964**.
- [31] G. E. Kahnert, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619, 93-97, **1993**.
- [32] M. H. Gerrs, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 41, 946, **1986**.
- [33] R. Pöttgen, A. M. Witte, W. Jeitschko, T. Ebel, *J. Solid State Chem.*, 119, 324-330, **1995**.
- [34] M. H. Gerrs, W. Jeitschko, L. Boonk, J. Nientiedt, J. Grobe, E. Mörsen, A. Leson, *J. Solid State Chem.*, 70, 19-28, **1987**.
- [35] M. Weiss, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 623, 1208-1210, **1997**.
- [36] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.*, 7, 1952-1958, **2001**.
- [37] U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 627, 1231-1235, **2001**.
- [38] W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Angew. Chem. Int. ed.*, 38, 3492-3495, **1999**.
- [39] J. Offermanns, U. Ruschewitz, C. Kneip, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626, 649-654, **2000**.
- [40] U. Cremer, W. Kockelmann, M. Bertmer, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.*, 4, 247-253, **2002**.
- [41] L. Paccard, D. Paccard, Ch. Bertrand, *J. Less-Common Met.*, 135, L5, **1987**.
- [42] T. Hüfken, A. M. Witte, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.*, 142, 279-287, **1999**.
- [43] C. Hellwig, K. Girgis, K. H. J. Buschow, P. Fischer, J. Schefer, *J. Alloys Compd.*, 190, 229-235, **1993**.
- [44] E. Reiffenstein, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Mh. Chem.*, Bd. 96, 1543-1546, **1965**.
- [45] J. Etzkorn, H. Hillebrecht, *J. Solid State Chem.*, 181, 1342-1346, **2008**.
- [46] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Bd, 3. Auflage, Stuttgart, F. Enke Verlag, **1981**.
- [47] R. I. Smith and S. Hull, "User Guide for the Polaris Powder Diffractometer at ISIS", *Rutherford Appleton Laboratory Report*, RAL-TR-97-038, Chilton, UK **1997**.
- [48] STOE WinXPow, Version 2.24, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2009**.
- [49] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, 18, 367-370, **1985**.
- [50] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 89-95, **1969**.
- [51] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, 24, 987-993, **1991**.

- [52] C. Giacovazzo, D. Siliqi, B. Carrozzini, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Cavalli, *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 339-340, **1999**.
- [53] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.*, 27, 435-436, **1994**.
- [54] B.H. Toby, "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS", *J. Appl. Crystallogr.*, 34, 210-213, **2001**.
- [55] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)", *Los Alamos National Laboratory Report*, LAUR 86-748, **2000**.
- [56] W. T. Pennington, *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 1028-1029, **1999**.
- [57] POV-ray 3.6, Persistence of Vision Pty. Ltd., retrieved from www.povray.org, **2004**.
- [58] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, 1833-1840, **1955**.
- [59] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 12, 3060-3083, **1975**.
- [60] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.
- [61] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Vogt, B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 546, 169-176, **1987**.
- [62] K. Hippler, R. D. Hitzbleck, S. Sitta, P. Vogt, R. Wortmann, H. Sabrowsky, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 46, 1596-1597, **1990**.
- [63] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, S. 153, **1990**.
- [64] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, 1. Aufl., L. Voss, Leipzig, **1934**.
- [65] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.*, 20, 79, **1987**.
- [66] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.*, 27, 892, **1994**.

8. Anhang

8.1. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen

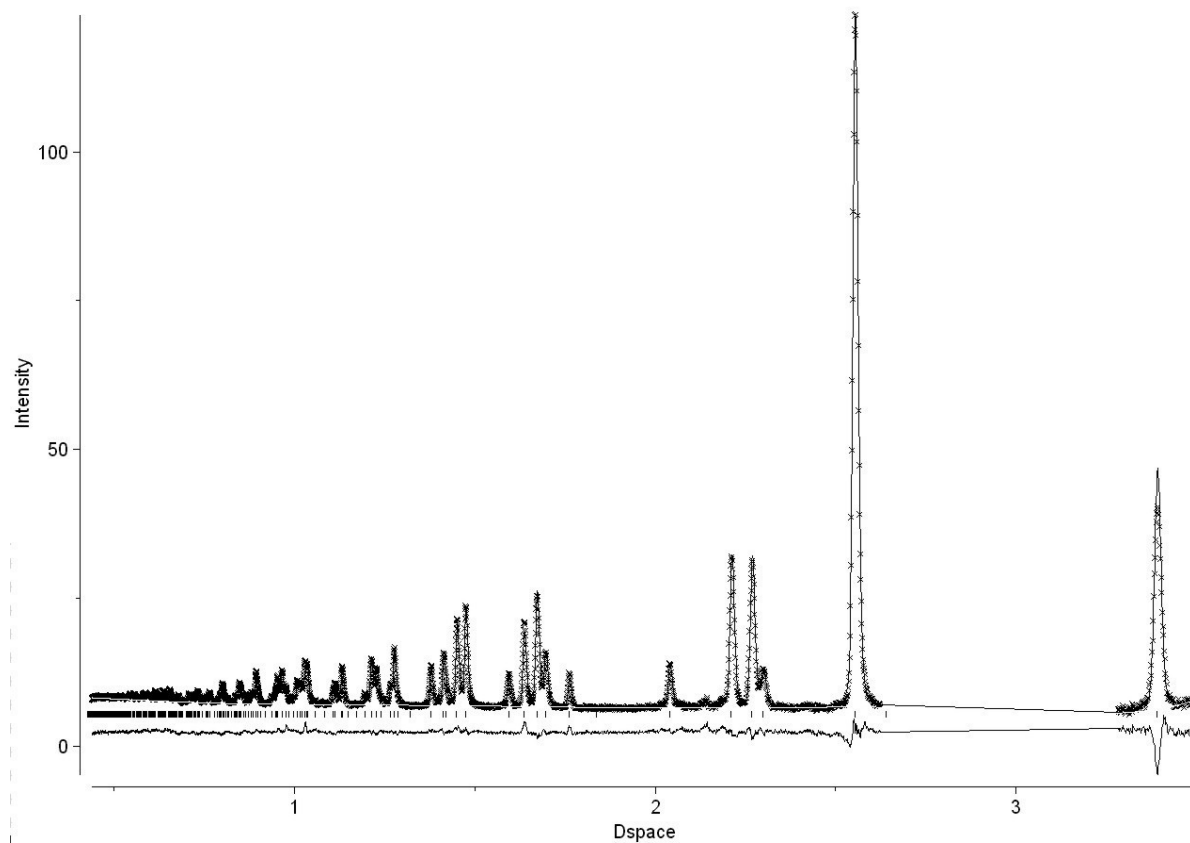


Abbildung 8.1: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 1, $2\theta = 85^\circ\text{-}95^\circ$) von K_2PdC_2 bei 25°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von K_2PdC_2 an. Die Fremdreflexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

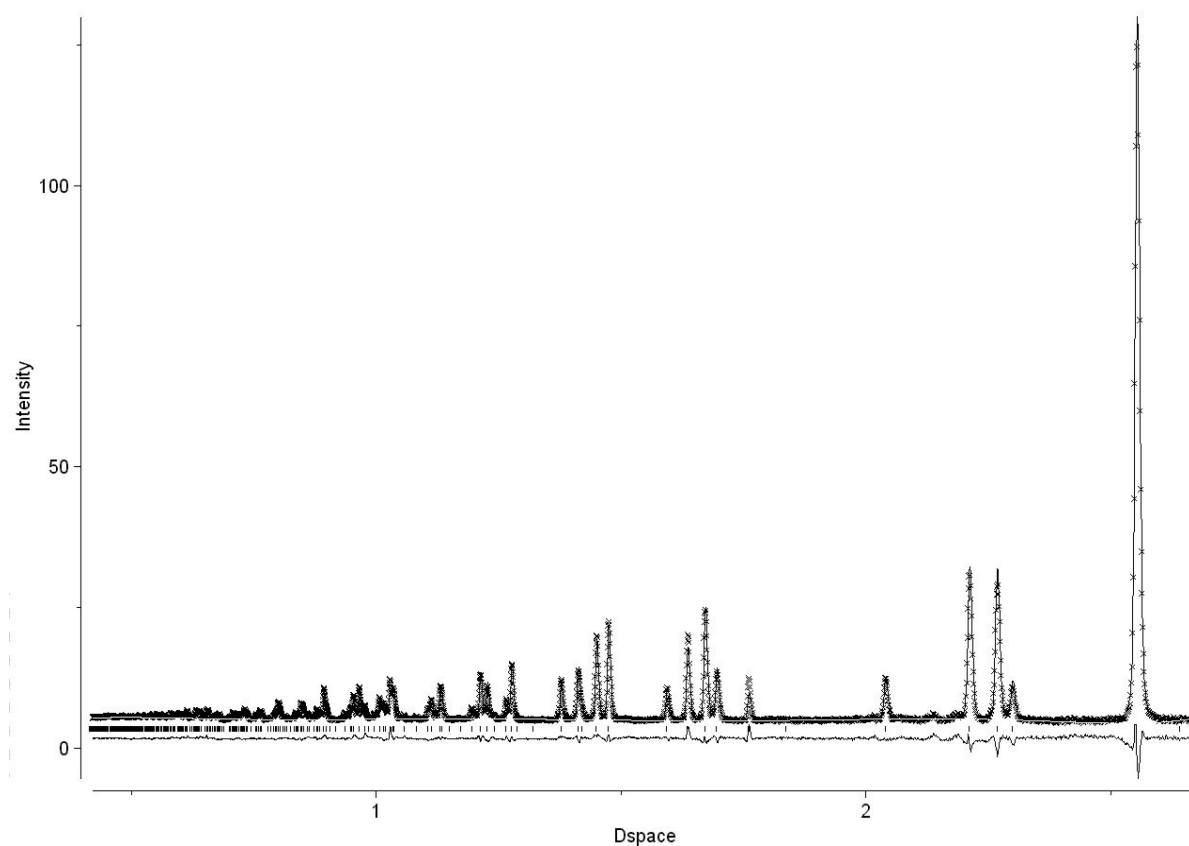


Abbildung 8.2: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 2, $2\theta = 130^\circ$ - 160°) von K_2PdC_2 bei 25°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von K_2PdC_2 an.

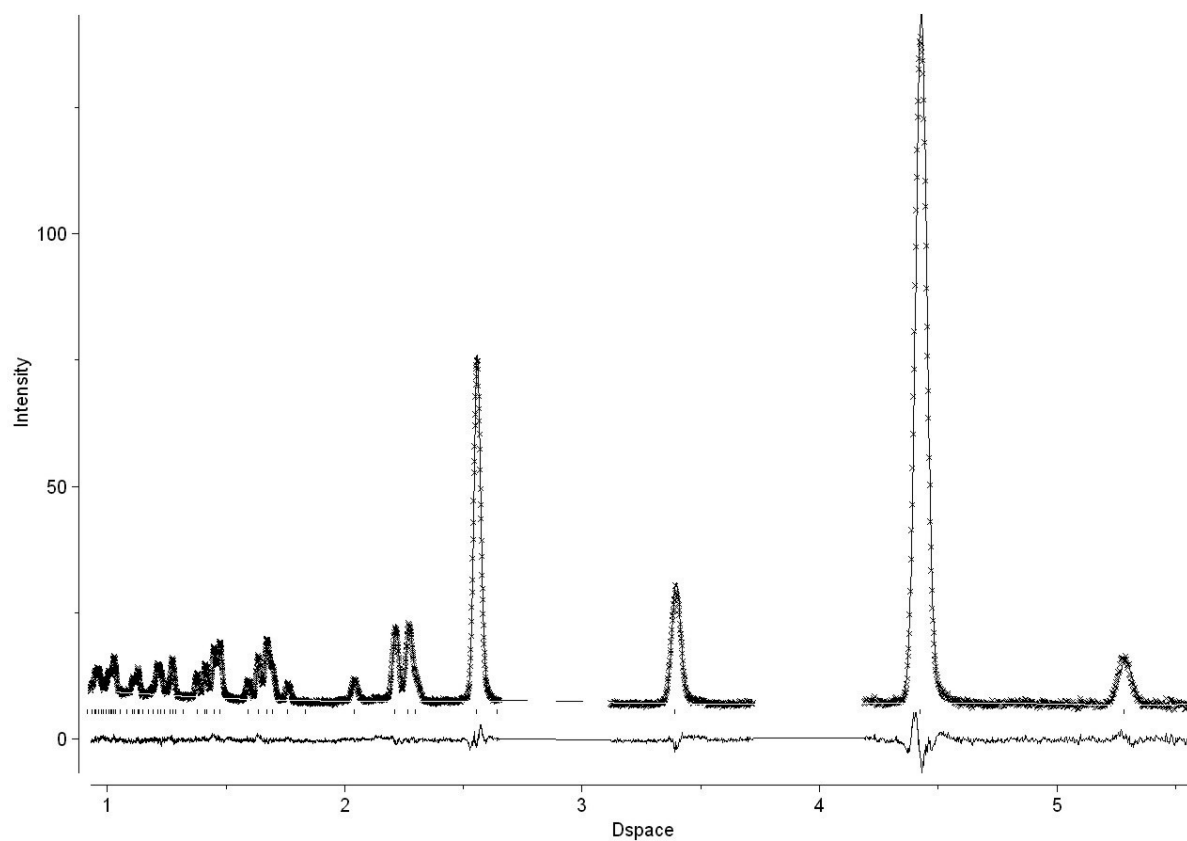


Abbildung 8.3: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 3, $2\theta = 28^\circ\text{-}42^\circ$) von K_2PdC_2 bei 25°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von K_2PdC_2 an. Die Fremdreflexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

Tabelle 8.1: Kristallographische Daten des K_2PdC_2 bei 25°C.

Summenformel	K_2PdC_2
Molmasse	208,64 g/mol
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164)
Gitterparameter	$a = 5,10575(4) \text{ \AA}$ $c = 5,28211(7) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$119,249(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	$Z = 1$
Meßinstrument	POLARIS an der ISIS Spallationsquelle, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK, time-of-flight-Methode, Probe in verschraubten Vanadiumzylindern ($\varnothing = 6 \text{ mm}$)
Messbänke / verfeinerter Bereich	Bank 1: $85^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ / 0,437 \text{ \AA} \leq d \leq 3,495 \text{ \AA}$ Bank 2: $130^\circ \leq 2\theta \leq 160^\circ / 0,421 \text{ \AA} \leq d \leq 2,673 \text{ \AA}$ Bank 3: $28^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ / 0,930 \text{ \AA} \leq d \leq 5,601 \text{ \AA}$
Messtemperatur	25°C
Strukturlösung	Literaturdaten [36]
Strukturverfeinerung	Rietveld
verwendete Rechnerprogramme	GSAS
Profilfunktion	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [65, 66]
Bank 1: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,3008; 0,05267; 0,007749 (alle fest) 74(3); 1,4(4); 7,2(3)
Bank 2: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	1,795; 0,06885; 0,002830 (alle fest) 94(2); -5,7(4); 4,7(2)
Bank 3: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,4511; 0,05501; 0,2015 (alle fest) 96(2); 0,8(1); 1,6(2)
Verunreinigung	mehrere Fremdreﬂexe einer unbekannten Verunreinigung
Anzahl der verfeinerten Phasen	1
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Zahl der verfeinerten Parameter	47 (inkl. 8 Untergrundparameter pro Bank)
R_p	0,0318 / 0,0320 / 0,0340
wR_p	0,0361 / 0,0463 / 0,0325
R_B	0,1287 / 0,0857 / 0,0417
χ^2	4,341

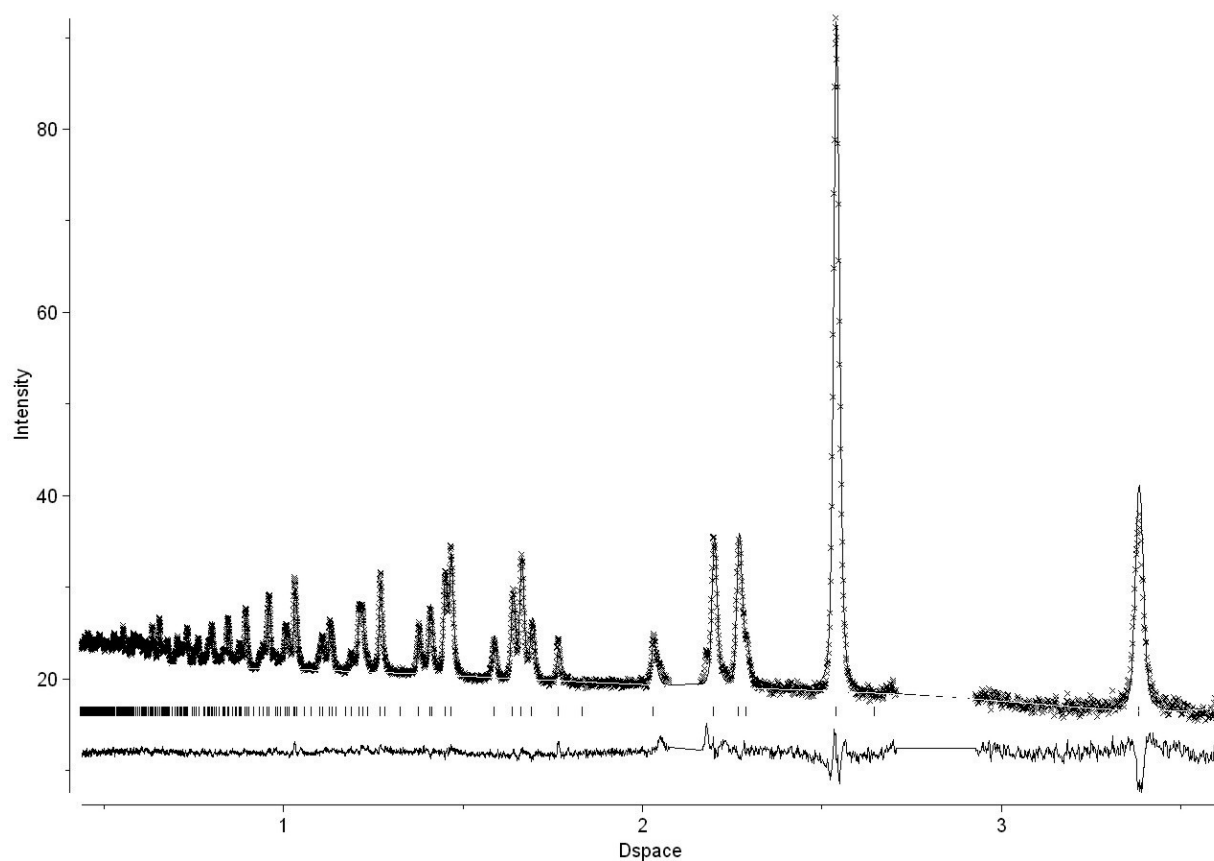


Abbildung 8.4: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 1, $2\theta = 85^\circ\text{--}95^\circ$) von K_2PdC_2 bei -269°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von K_2PdC_2 an. Die Fremdreflexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

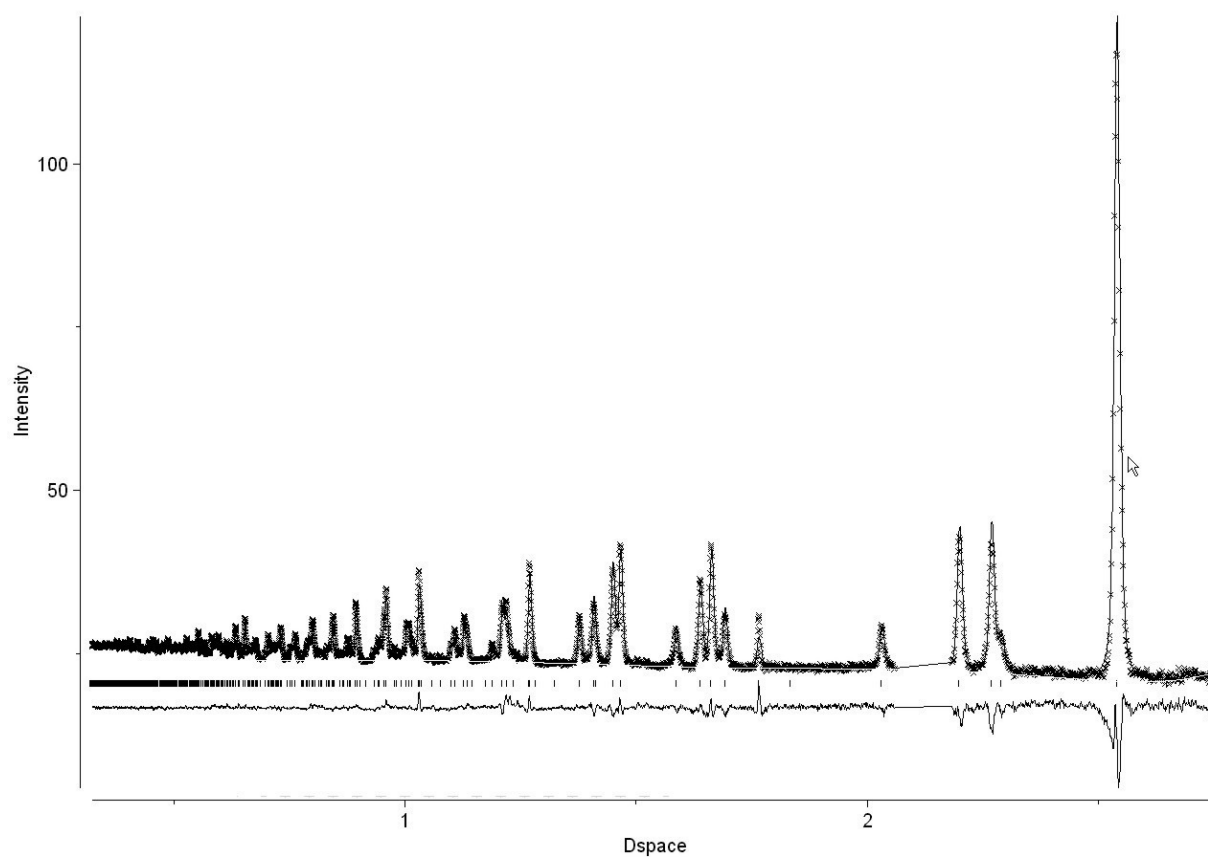


Abbildung 8.5: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 2, $2\theta = 130^\circ$ - 160°) von K_2PdC_2 bei -269°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von K_2PdC_2 an. Die Fremdreflexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

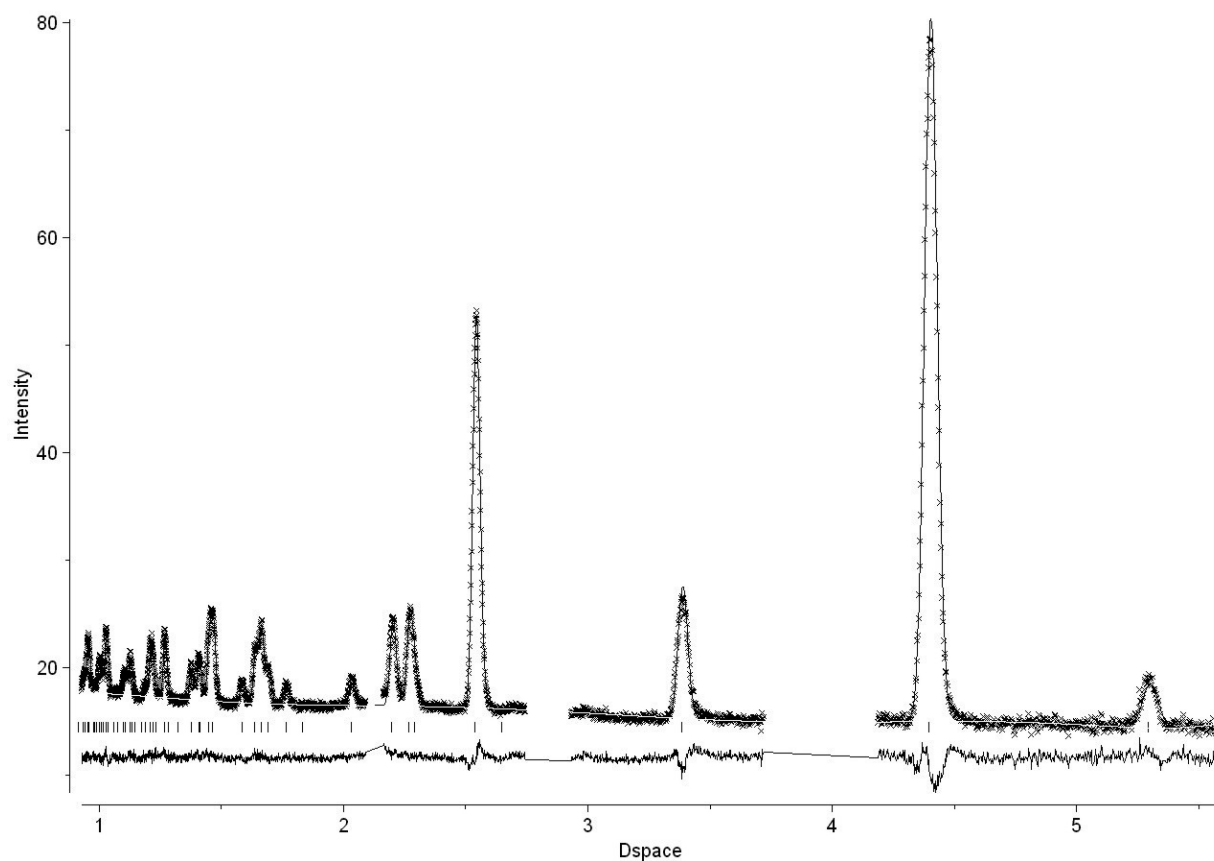


Abbildung 8.6: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 3, $2\theta = 28^\circ$ - 42°) von K_2PdC_2 bei -269°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von K_2PdC_2 an. Die Fremdreflexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

Tabelle 8.2: Kristallographische Daten des K_2PdC_2 bei $-269^\circ C$.

Summenformel	K_2PdC_2
Molmasse	208,64 g/mol
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164)
Gitterparameter	$a = 5,07646(5) \text{ \AA}$ $c = 5,29392(8) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$118,149(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	$Z = 1$
Meßinstrument	POLARIS an der ISIS Spallationsquelle, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK, time-of-flight-Methode, Probe in verschraubten Vanadiumzylindern ($\varnothing = 6 \text{ mm}$)
Messbänke / verfeinerter Bereich	Bank 1: $85^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ / 0,437 \text{ \AA} \leq d \leq 3,606 \text{ \AA}$ Bank 2: $130^\circ \leq 2\theta \leq 160^\circ / 0,324 \text{ \AA} \leq d \leq 2,754 \text{ \AA}$ Bank 3: $28^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ / 0,929 \text{ \AA} \leq d \leq 5,600 \text{ \AA}$
Messtemperatur	$-269^\circ C$
Strukturlösung	Literaturdaten [36]
Strukturverfeinerung	Rietveld
verwendete Rechnerprogramme	GSAS
Profilfunktion	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [65, 66]
Bank 1: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,3008; 0,05267; 0,007749 (alle fest) 97(4); 2,3(6); 12,1(4)
Bank 2: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	1,795; 0,06885; 0,002830 (alle fest) 117(4); -5,3(6); 13,6(4)
Bank 3: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,4511; 0,05501; 0,2015 (alle fest) 116(3); 1,6(1); 0,3(3)
Verunreinigung	mehrere Fremdreflexe einer unbekannten Verunreinigung
Anzahl der verfeinerten Phasen	1
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Zahl der verfeinerten Parameter	47 (inkl. 8 Untergrundparameter pro Bank)
R_p	0,0176 / 0,0152 / 0,0172
wR_p	0,0119 / 0,0087 / 0,0175
R_B	0,0302 / 0,0190 / 0,0389
χ^2	2,275

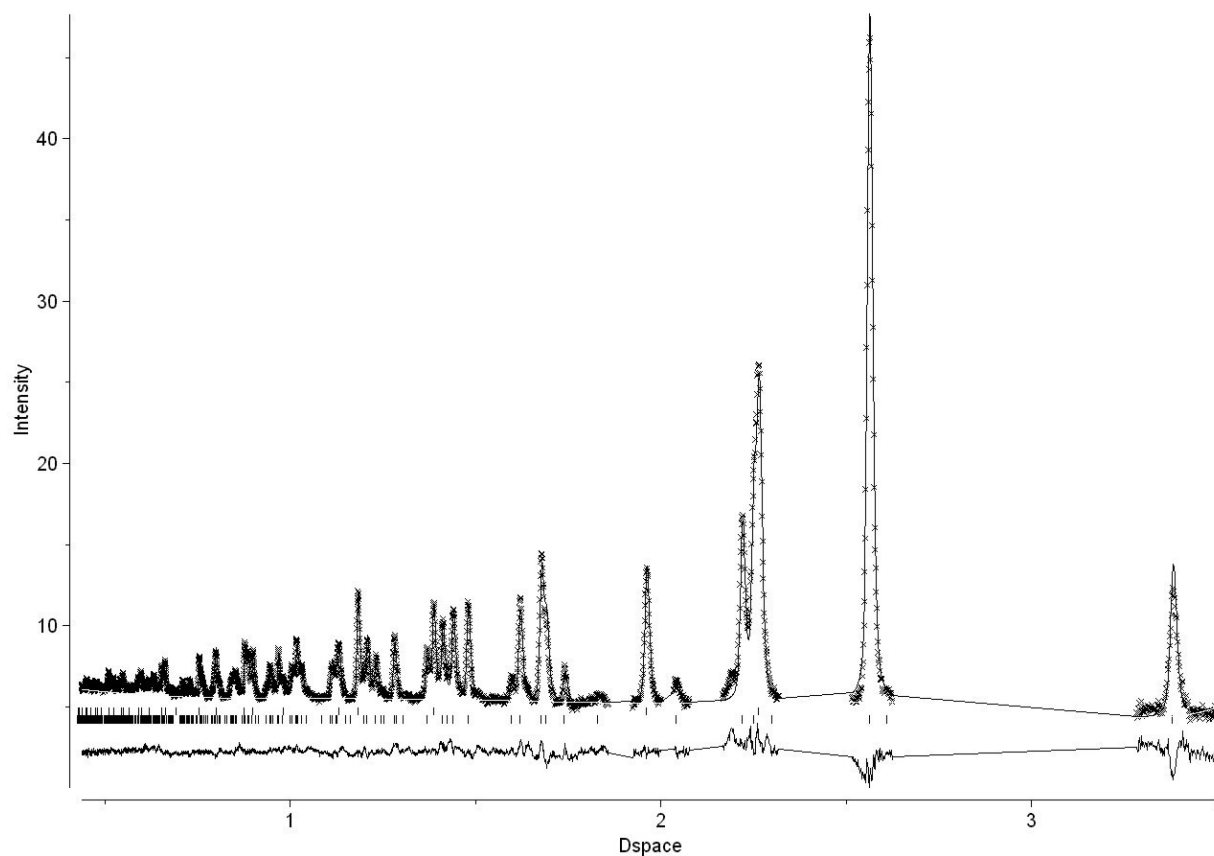


Abbildung 8.7: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 1, $2\theta = 85^\circ\text{--}95^\circ$) von K_2PtC_2 bei 25°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von K_2PtC_2 (untere Reihe) und Pt (obere Reihe) an. Die Fremdreﬂexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

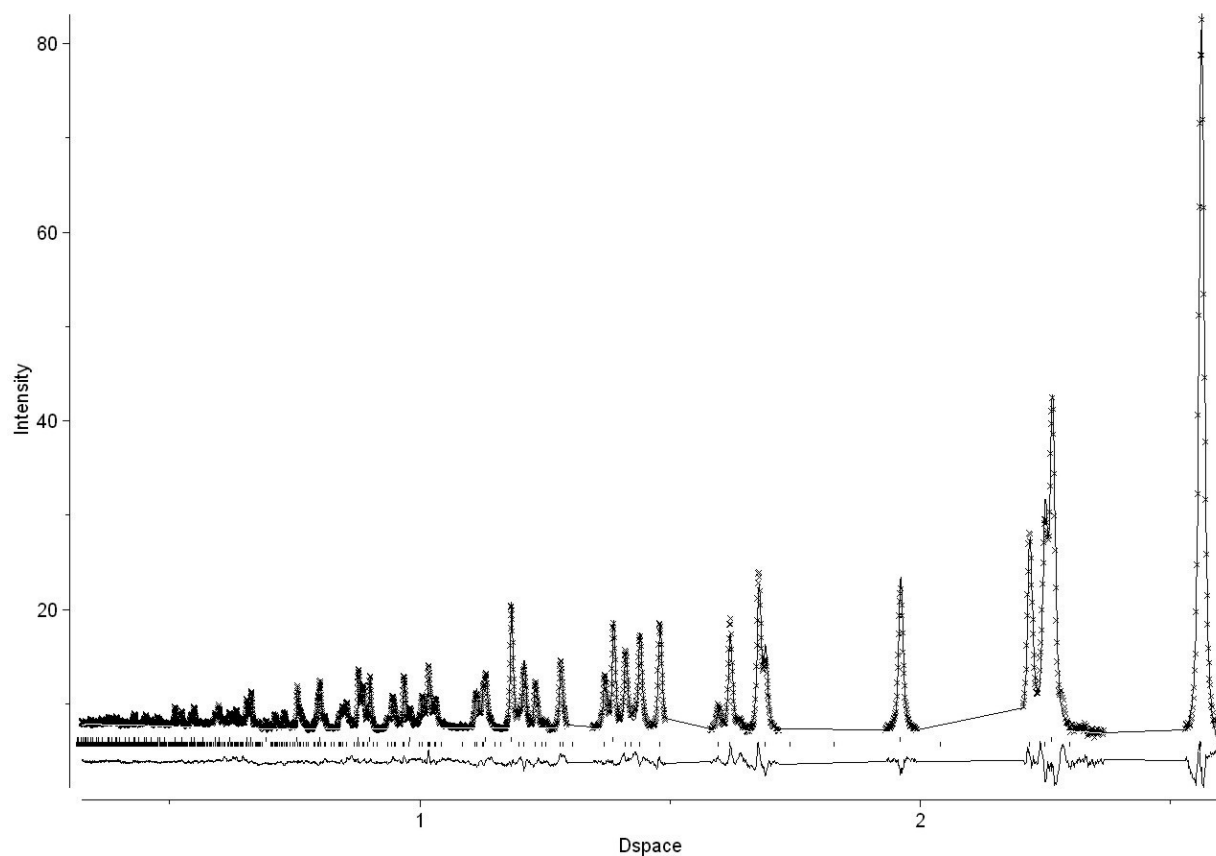


Abbildung 8.8: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 2, $2\theta = 130^\circ$ - 160°) von K_2PtC_2 bei $25^\circ C$. Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von K_2PtC_2 (untere Reihe) und Pt (obere Reihe) an. Die Fremdreflexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

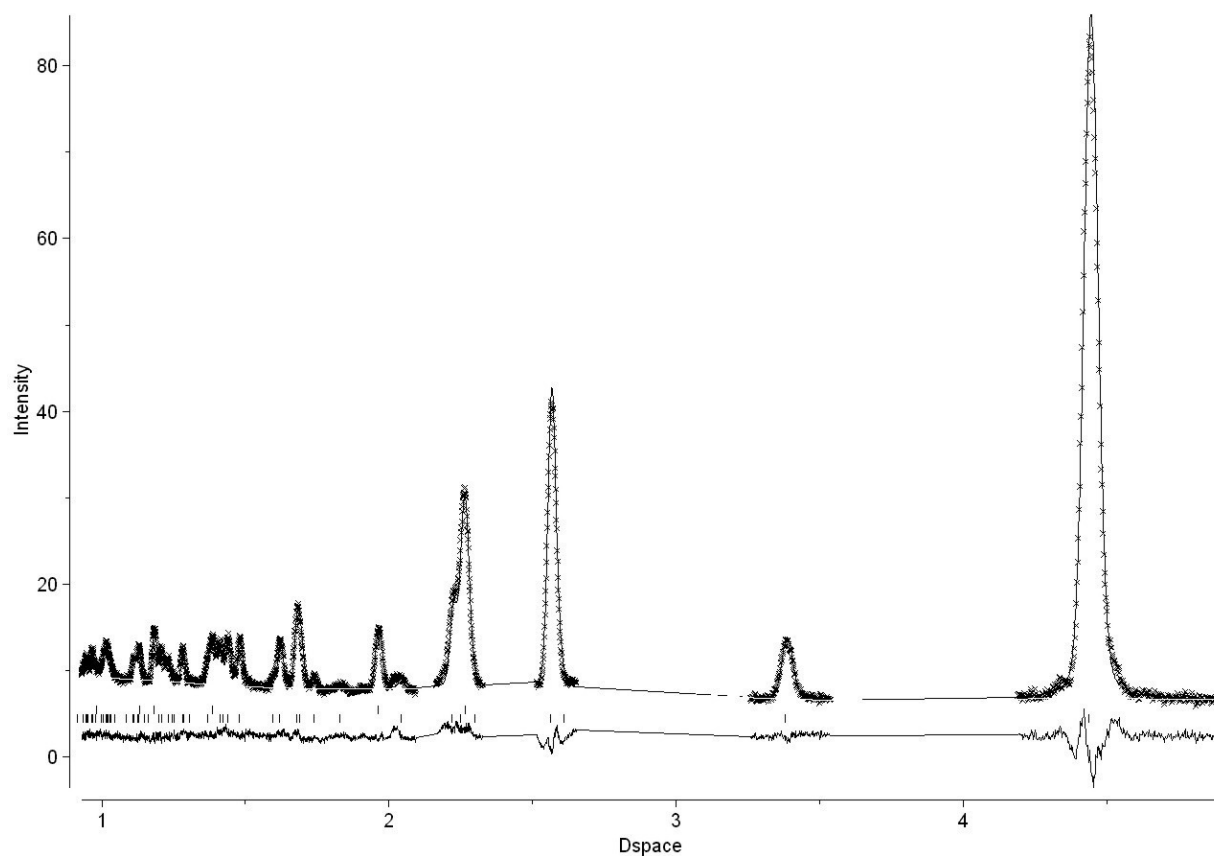


Abbildung 8.9: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 3, $2\theta = 28^\circ\text{-}42^\circ$) von K_2PtC_2 bei 25°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von K_2PtC_2 (untere Reihe) und Pt (obere Reihe) an. Die Fremdreﬂexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

Tabelle 8.3: Kristallographische Daten des K_2PtC_2 bei 25°C.

Summenformel	K_2PtC_2
Molmasse	297,3 g/mol
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164)
Gitterparameter	$a = 5,12322(7) \text{ \AA}$ $c = 5,2181(1) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$118,612(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	$Z = 1$
Meßinstrument	POLARIS an der ISIS Spallationsquelle, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK, time-of-flight-Methode, Probe in verschraubten Vanadiumzylindern ($\varnothing = 6 \text{ mm}$)
Messbänke / verfeinerter Bereich	Bank 1: $85^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ / 0,437 \text{ \AA} \leq d \leq 3,495 \text{ \AA}$ Bank 2: $130^\circ \leq 2\theta \leq 160^\circ / 0,324 \text{ \AA} \leq d \leq 2,592 \text{ \AA}$ Bank 3: $28^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ / 0,930 \text{ \AA} \leq d \leq 4,900 \text{ \AA}$
Messtemperatur	25°C
Strukturlösung	Literaturdaten [36]
Strukturverfeinerung	Rietveld
verwendete Rechnerprogramme	GSAS
Profilfunktion	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [65,66]
Bank 1: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,3008; 0,05267; 0,007749 (alle fest) 88(6); -2,9(8); 13,3(6)
Bank 2: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	1,795; 0,06885; 0,002830 (alle fest) 74(5); -6,9(8); 16,1(5)
Bank 3: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,4511; 0,05501; 0,2015 (alle fest) 73(4); 1,3(2); 6,7(5)
Verunreinigungen (Gewichtsanteile)	Pt (27 %) und mehrere Fremddreflexe einer unbekannten Verunreinigung
Anzahl der verfeinerten Phasen	2
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Zahl der verfeinerten Parameter	59 (inkl. 8 Untergrundparameter pro Bank)
R_p	0,0333 / 0,0271 / 0,0364
wR_p	0,0273 / 0,0204 / 0,0410
R_B	0,0752 / 0,0937 / 0,0564
χ^2	3,915

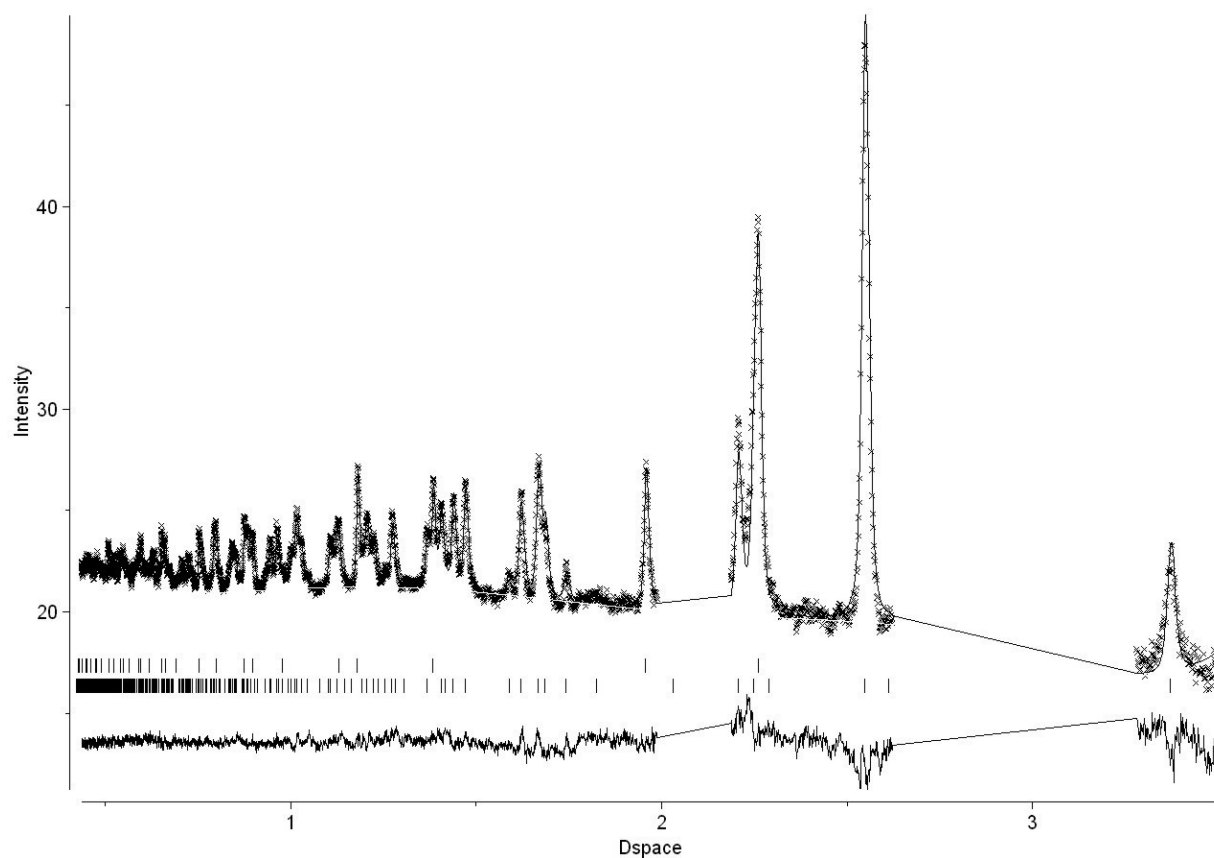


Abbildung 8.10: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 1, $2\theta = 85^\circ$ - 95°) von K_2PtC_2 bei $-269^\circ C$. Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von K_2PtC_2 (untere Reihe) und Pt (obere Reihe) an. Die Fremdreflexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

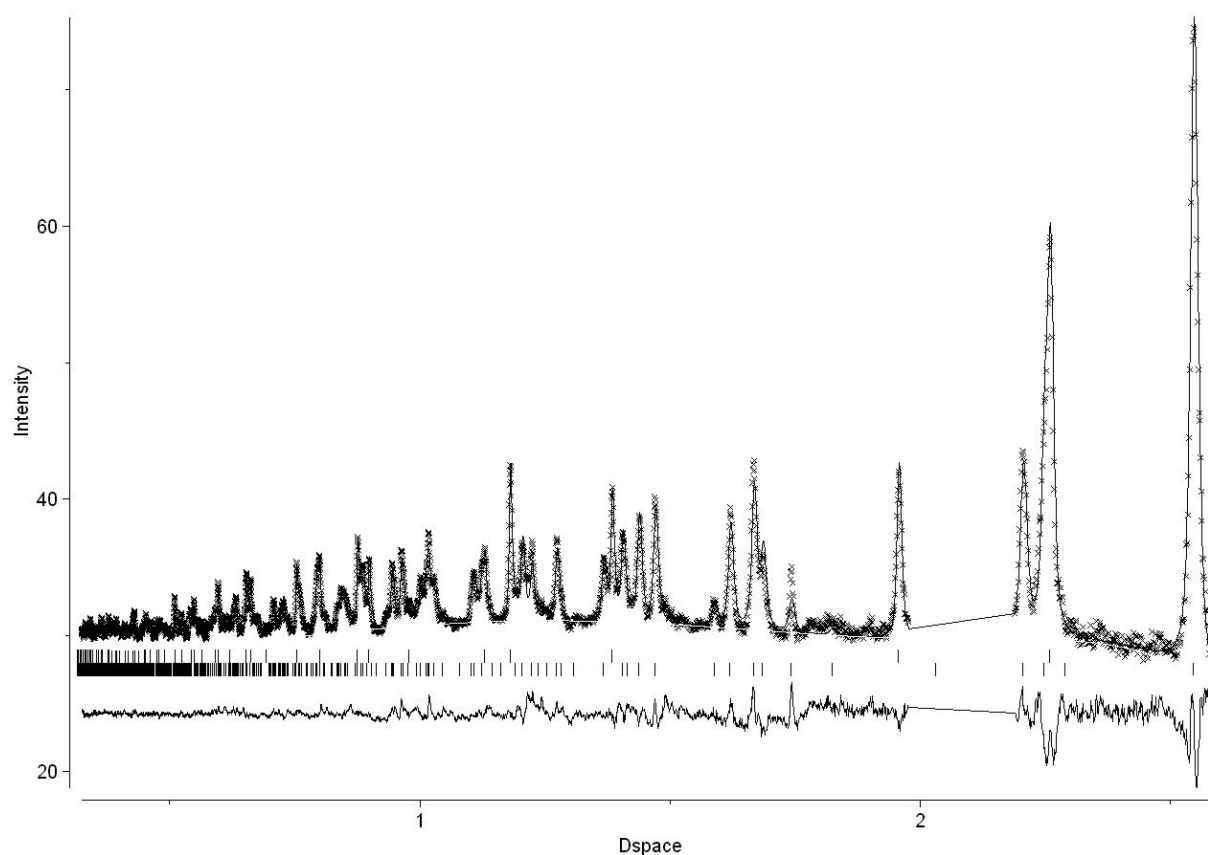


Abbildung 8.11: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 2, $2\theta = 130^\circ$ - 160°) von K_2PtC_2 bei $-269^\circ C$. Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von K_2PtC_2 (untere Reihe) und Pt (obere Reihe) an. Die Fremdrelexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

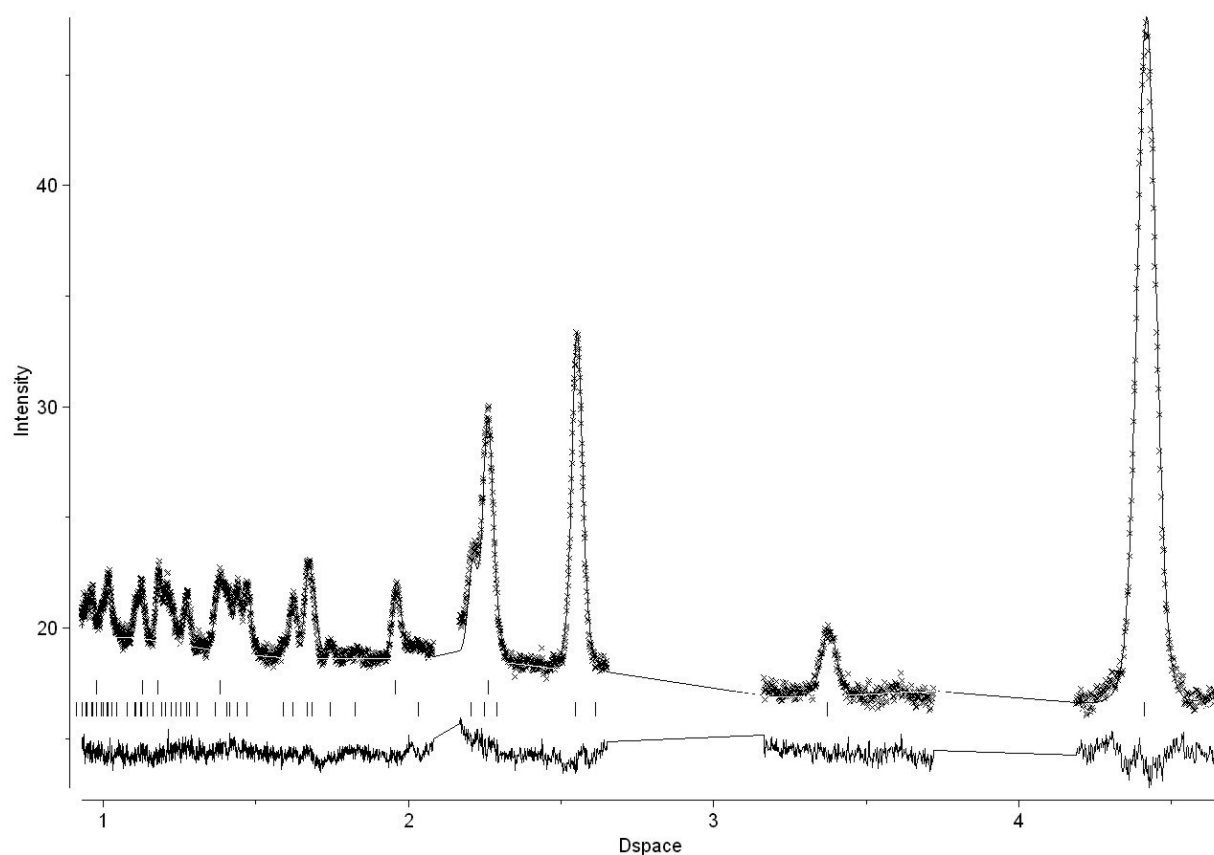


Abbildung 8.12: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 3, $2\theta = 28^\circ$ - 42°) von K_2PtC_2 bei $-269^\circ C$. Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von K_2PtC_2 (untere Reihe) und Pt (obere Reihe) an. Die Fremdreﬂexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

Tabelle 8.4: Kristallographische Daten des K_2PtC_2 bei -269°C .

Summenformel	K_2PtC_2
Molmasse	297,3 g/mol
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164)
Gitterparameter	$a = 5,0941(1) \text{ \AA}$ $c = 5,2269(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$117,467(5) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	$Z = 1$
Meßinstrument	POLARIS an der ISIS Spallationsquelle, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK, time-of-flight-Methode, Probe in verschraubten Vanadiumzylindern ($\varnothing = 6 \text{ mm}$)
Messbänke / verfeinerter Bereich	Bank 1: $85^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ / 0,437 \text{ \AA} \leq d \leq 3,495 \text{ \AA}$ Bank 2: $130^\circ \leq 2\theta \leq 160^\circ / 0,324 \text{ \AA} \leq d \leq 2,592 \text{ \AA}$ Bank 3: $28^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ / 0,930 \text{ \AA} \leq d \leq 4,667 \text{ \AA}$
Messtemperatur	-269°C
Strukturlösung	Literaturdaten [36]
Strukturverfeinerung	Rietveld
verwendete Rechnerprogramme	GSAS
Profilfunktion	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [65, 66]
Bank 1: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,3008; 0,05267; 0,007749 (alle fest) 126(11); -4(1); 20,1(9)
Bank 2: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	1,795; 0,06885; 0,002830 (alle fest) 131(10); -6(2); 25,0(8)
Bank 3: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,4511; 0,05501; 0,2015 (alle fest) 94(7); 2,6(3); 12,2(9)
Verunreinigungen (Gewichtsanteile)	Pt (28 %) und mehrere Fremdreﬂexe einer unbekannten Verunreinigung
Anzahl der verfeinerten Phasen	2
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Zahl der verfeinerten Parameter	58 (inkl. 8 Untergrundparameter pro Bank)
R_p	0,0144 / 0,0125 / 0,0135
wR_p	0,0103 / 0,0075 / 0,0161
R_B	0,0302 / 0,0258 / 0,0560
χ^2	2,171

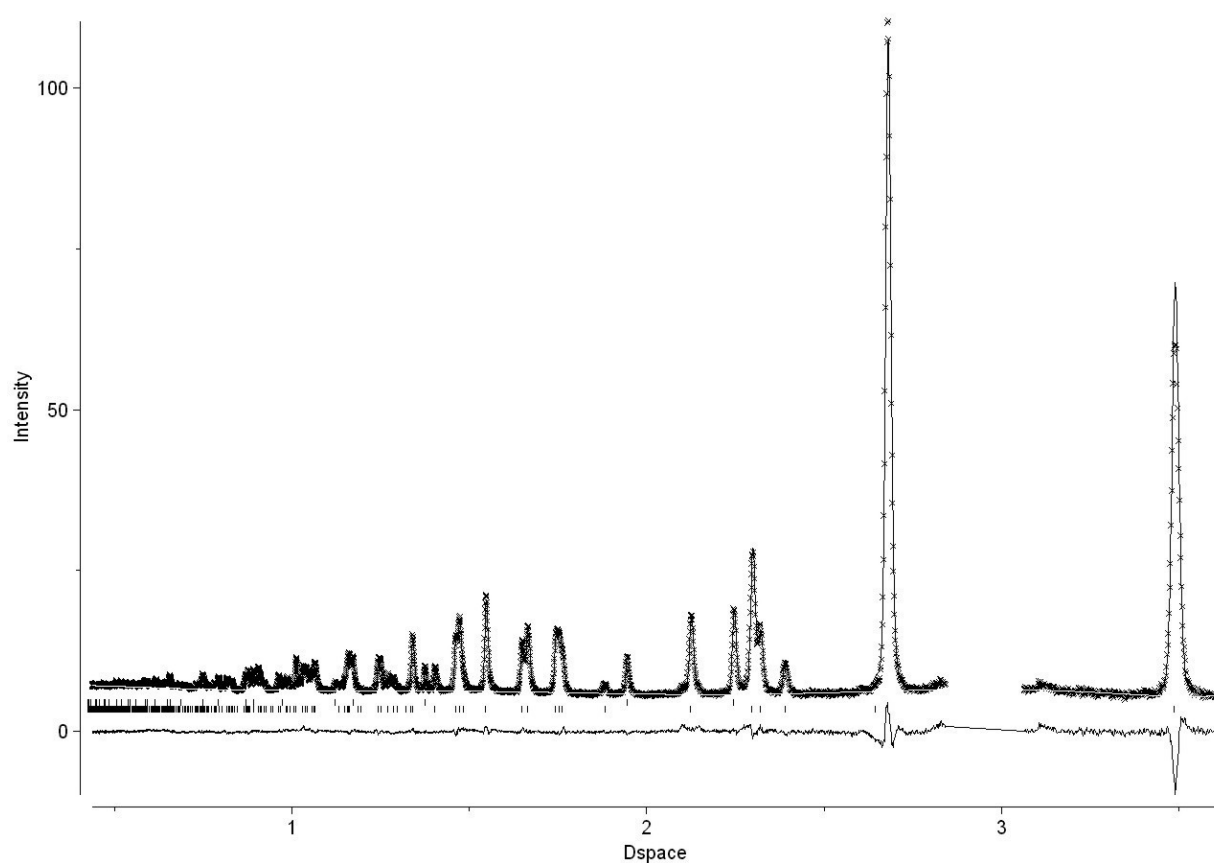


Abbildung 8.13: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 1, $2\theta = 85^\circ$ - 95°) von Rb_2PdC_2 bei 25°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von Rb_2PdC_2 (untere Reihe) und Pd (obere Reihe) an. Die Fremdreflexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

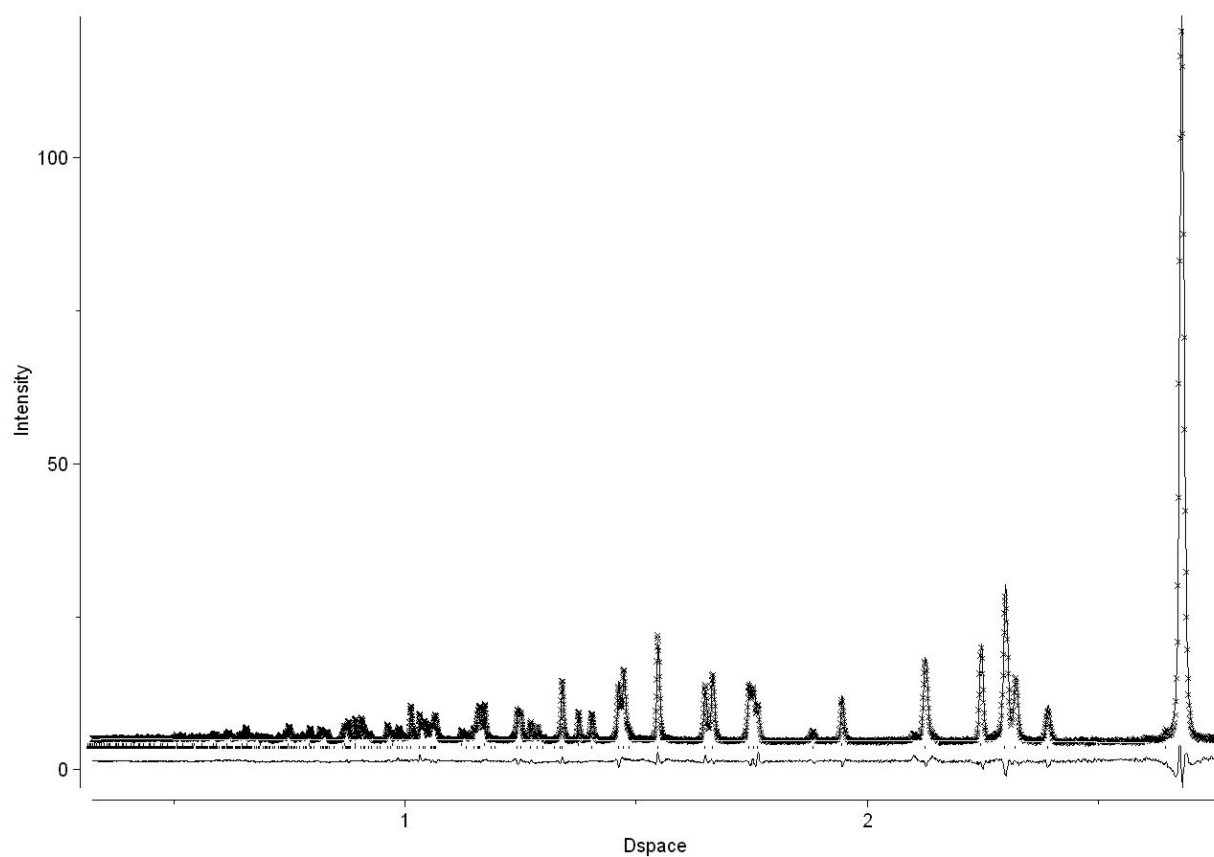


Abbildung 8.14: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 2, $2\theta = 130^\circ$ - 160°) von Rb_2PdC_2 bei 25°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von Rb_2PdC_2 (untere Reihe) und Pd (obere Reihe) an.

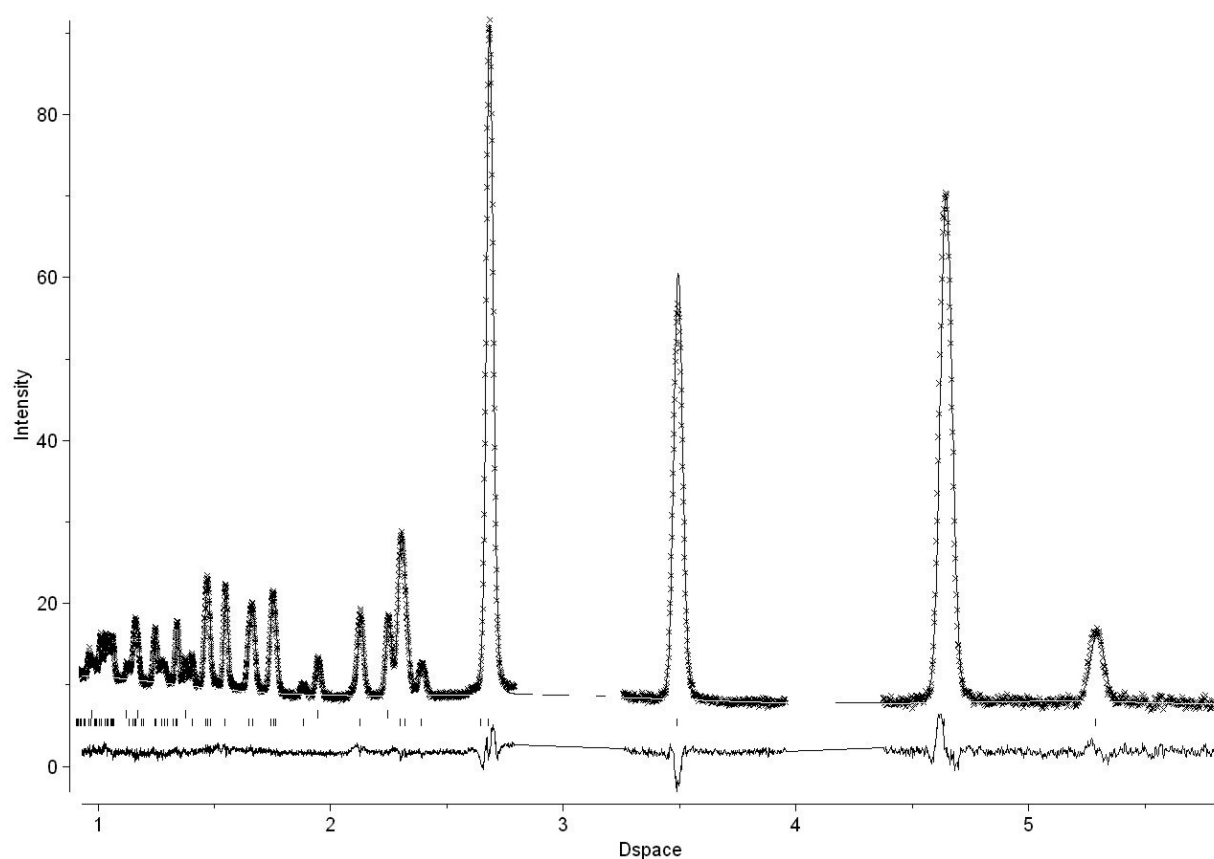


Abbildung 8.15: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 3, $2\theta = 28^\circ$ - 42°) von Rb_2PdC_2 bei 25°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von Rb_2PdC_2 (untere Reihe) und Pd (obere Reihe) an. Die Fremdreﬂexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

Tabelle 8.5: Kristallographische Daten des Rb_2PdC_2 bei 25°C.

Summenformel	Rb_2PdC_2
Molmasse	301,34 g/mol
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$\bar{P}3m1$ (Nr. 164)
Gitterparameter	$a = 5,35675(4) \text{ \AA}$ $c = 5,28888(6) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$131,431(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	$Z = 1$
Meßinstrument	POLARIS an der ISIS Spallationsquelle, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK, time-of-flight-Methode, Probe in verschraubten Vanadiumzylindern ($\varnothing = 6 \text{ mm}$)
Messbänke / verfeinerter Bereich	Bank 1: $85^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ / 0,437 \text{ \AA} \leq d \leq 3,604 \text{ \AA}$ Bank 2: $130^\circ \leq 2\theta \leq 160^\circ / 0,324 \text{ \AA} \leq d \leq 2,754 \text{ \AA}$ Bank 3: $28^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ / 0,930 \text{ \AA} \leq d \leq 5,835 \text{ \AA}$
Messtemperatur	25°C
Strukturlösung	Literaturdaten [37]
Strukturverfeinerung	Rietveld
verwendete Rechnerprogramme	GSAS
Profilfunktion	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [65, 66]
Bank 1: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,3008; 0,05267; 0,007749 (alle fest) 77(3); 1,5(3); 7,5(3)
Bank 2: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	1,795; 0,06885; 0,002830 (alle fest) 92(2); -6,2(3); 6,1(2)
Bank 3: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,4511; 0,05501; 0,2015 (alle fest) 92(2); 0,9(1); 2,4(2)
Verunreinigungen (Gewichtsanteile)	Pd (15 %) und mehrere Fremdreﬂexe einer unbekannten Verunreinigung
Anzahl der verfeinerten Phasen	2
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Zahl der verfeinerten Parameter	59 (inkl. 8 Untergrundparameter pro Bank)
R_p	0,0337 / 0,0273 / 0,0298
wR_p	0,0238 / 0,0181 / 0,0315
R_B	0,0887 / 0,148 / 0,0354
χ^2	3,487

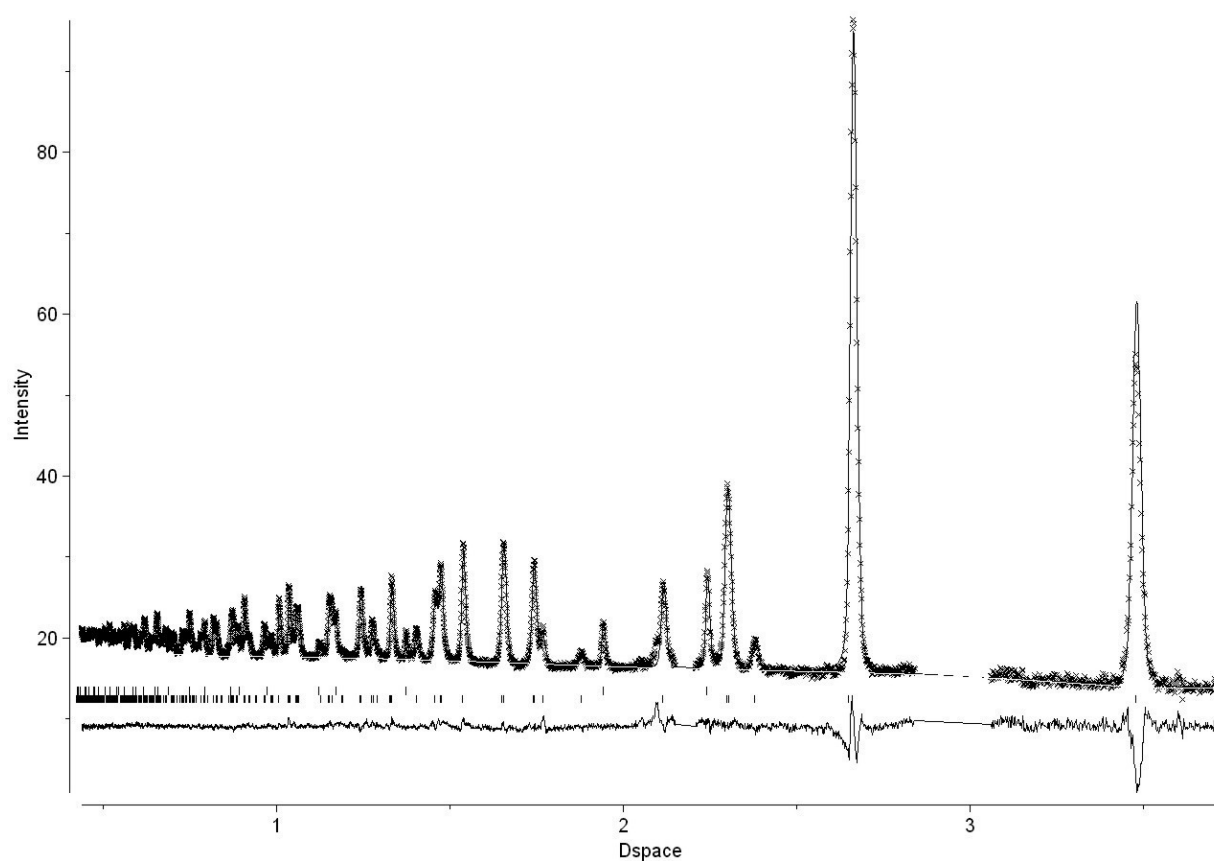


Abbildung 8.16: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 1, $2\theta = 85^\circ$ - 95°) von Rb_2PdC_2 bei -269°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von Rb_2PdC_2 (untere Reihe) und Pd (obere Reihe) an. Die Fremdreflexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

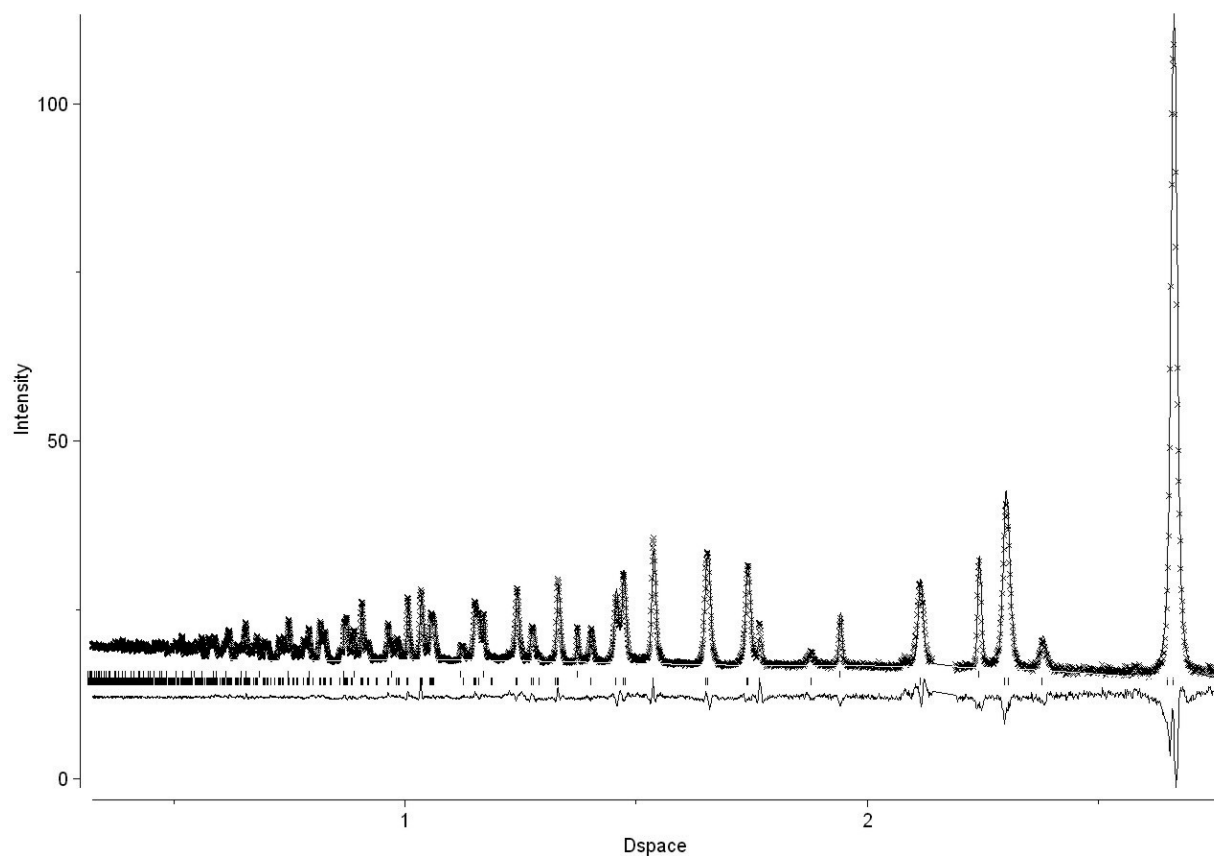


Abbildung 8.17: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 2, $2\theta = 130^\circ$ - 160°) von Rb_2PdC_2 bei -269°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von Rb_2PdC_2 (untere Reihe) und Pd (obere Reihe) an. Die Fremdreflexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

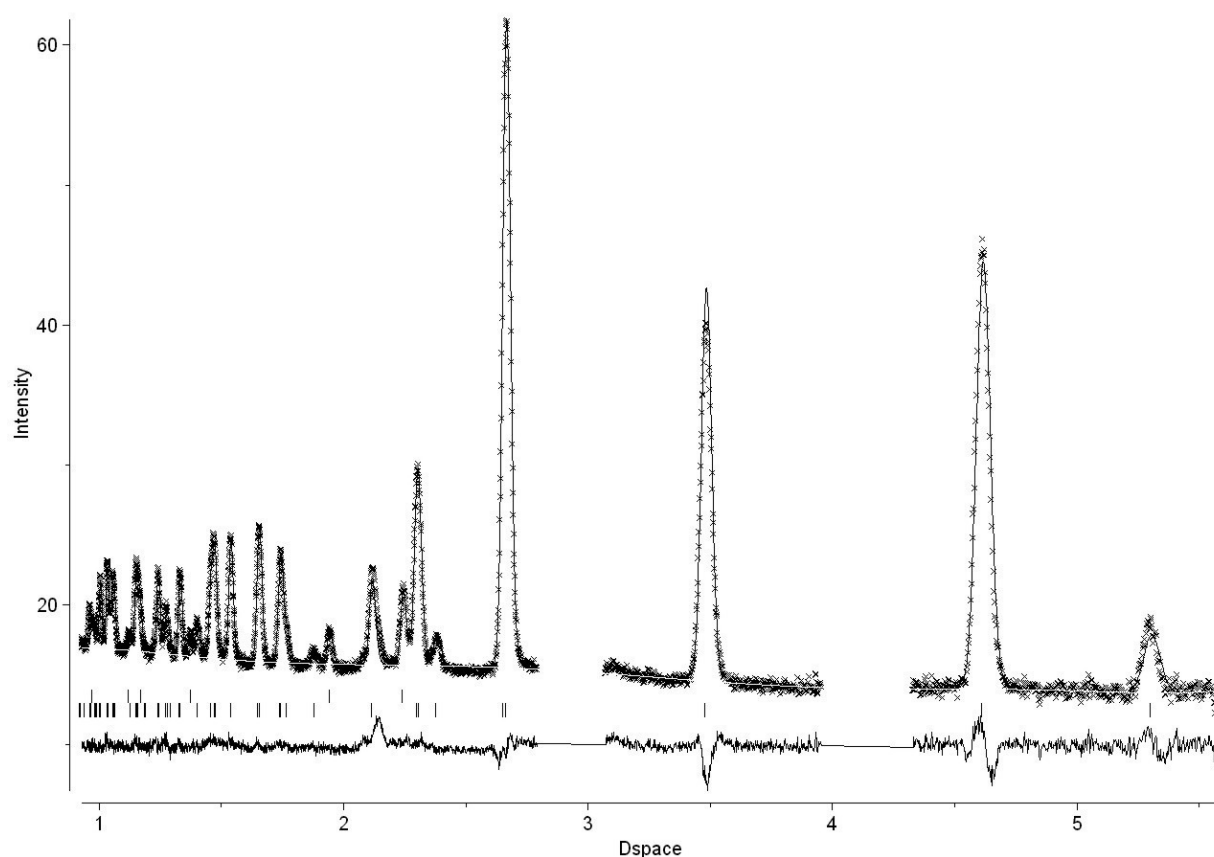


Abbildung 8.18: Neutronenpulverbeugungsdiffraktogramm (Polaris-Diffraktometer, Bank 3, $2\theta = 28^\circ$ - 42°) von Rb_2PdC_2 bei -269°C . Dargestellt sind das gemessene (x), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) und die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von Rb_2PdC_2 (untere Reihe) und Pd (obere Reihe) an. Die Fremdreﬂexe einer unbekannten Phase sind zur Verfeinerung mittels excluded regions unberücksichtigt gelassen worden.

Tabelle 8.6: Kristallographische Daten des Rb_2PdC_2 bei -269°C .

Summenformel	Rb_2PdC_2
Molmasse	301,34 g/mol
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$\bar{P}3m1$ (Nr. 164)
Gitterparameter	$a = 5,32288(5) \text{ \AA}$ $c = 5,29932(9) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$130,030(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	$Z = 1$
Meßinstrument	POLARIS an der ISIS Spallationsquelle, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK, time-of-flight-Methode, Probe in verschraubten Vanadiumzylindern ($\varnothing = 6 \text{ mm}$)
Messbänke / verfeinerter Bereich	Bank 1: $85^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ / 0,437 \text{ \AA} \leq d \leq 3,715 \text{ \AA}$ Bank 2: $130^\circ \leq 2\theta \leq 160^\circ / 0,324 \text{ \AA} \leq d \leq 2,754 \text{ \AA}$ Bank 3: $28^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ / 0,930 \text{ \AA} \leq d \leq 5,601 \text{ \AA}$
Messtemperatur	-269°C
Strukturlösung	Literaturdaten [37]
Strukturverfeinerung	Rietveld
verwendete Rechnerprogramme	GSAS
Profilfunktion	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [65, 66]
Bank 1: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,3008; 0,05267; 0,007749 (alle fest) 108(4); 4,3(5); 10,7(4)
Bank 2: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	1,795; 0,06885; 0,002830 (alle fest) 122(4); -4,1(6); 14,4(4)
Bank 3: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,4511; 0,05501; 0,2015 (alle fest) 112(3); 2,4(2); 0,7(3)
Verunreinigungen (Gewichtsanteile)	Pd (14 %) und mehrere Fremdreﬂexe einer unbekannten Verunreinigung
Anzahl der verfeinerten Phasen	2
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev
Zahl der verfeinerten Parameter	58 (inkl. 8 Untergrundparameter pro Bank)
R_p	0,0207 / 0,0191 / 0,0195
wR_p	0,0133 / 0,0093 / 0,0221
R_B	0,0221 / 0,0126 / 0,0318
χ^2	2,615

8.2. Schwingungsspektren

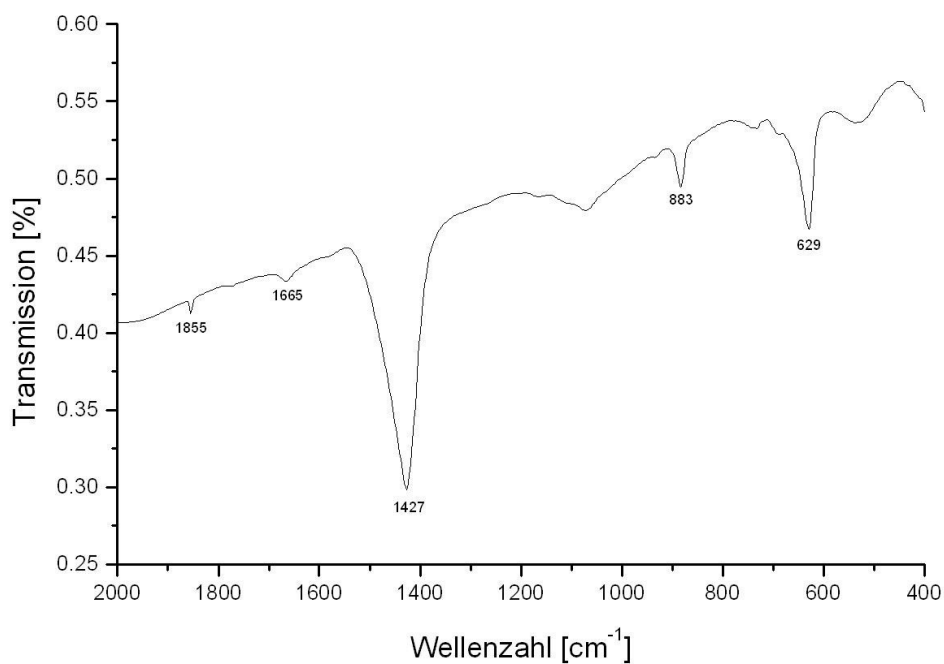


Abbildung 8.19: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von KNaC_2 .

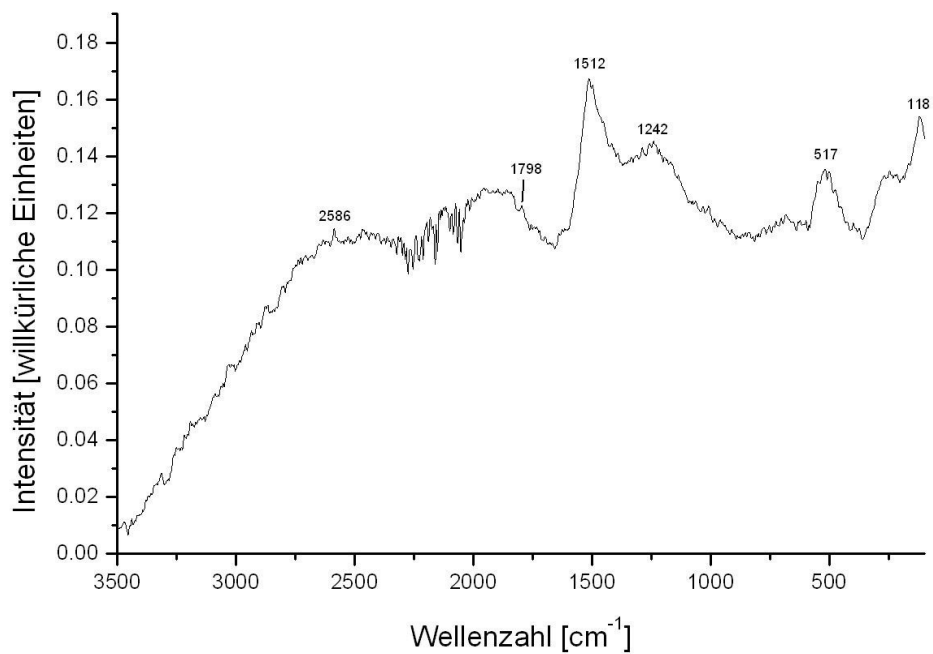


Abbildung 8.20: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von KNaC_2 .

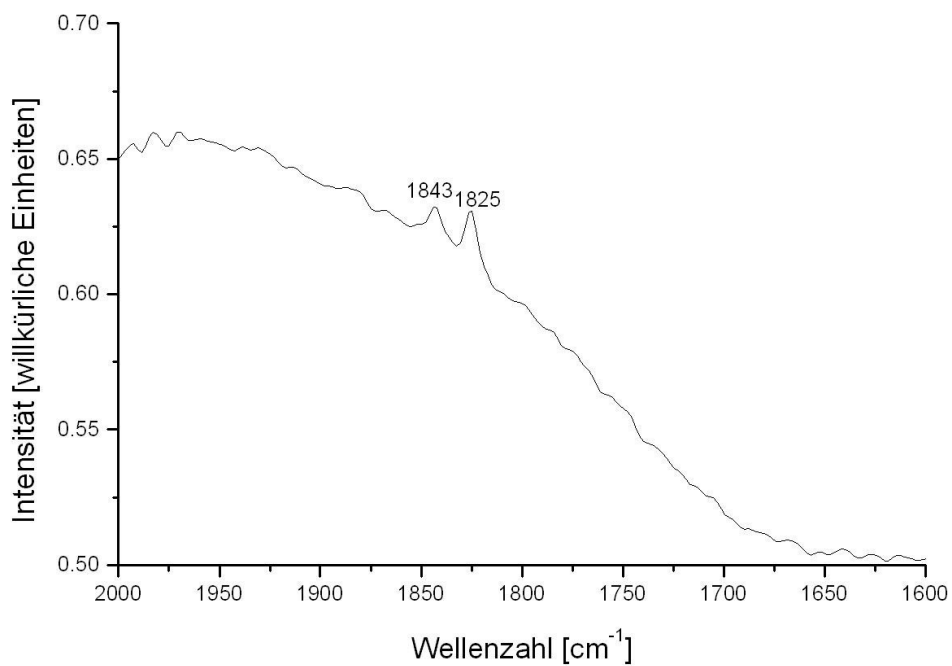


Abbildung 8.21: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von RbNaC_2 .

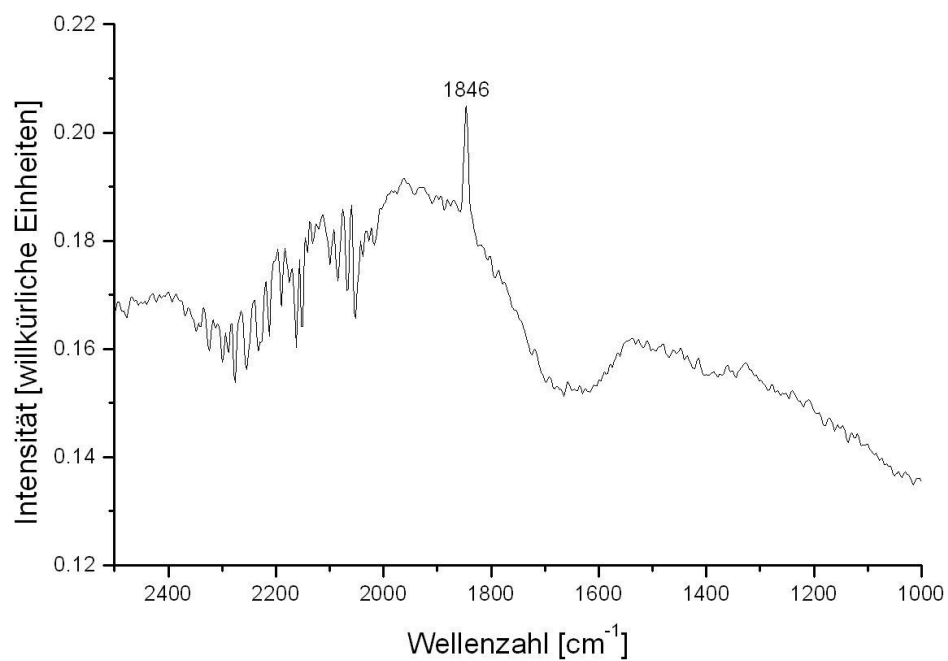


Abbildung 8.22: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von KNaPdC_2 .

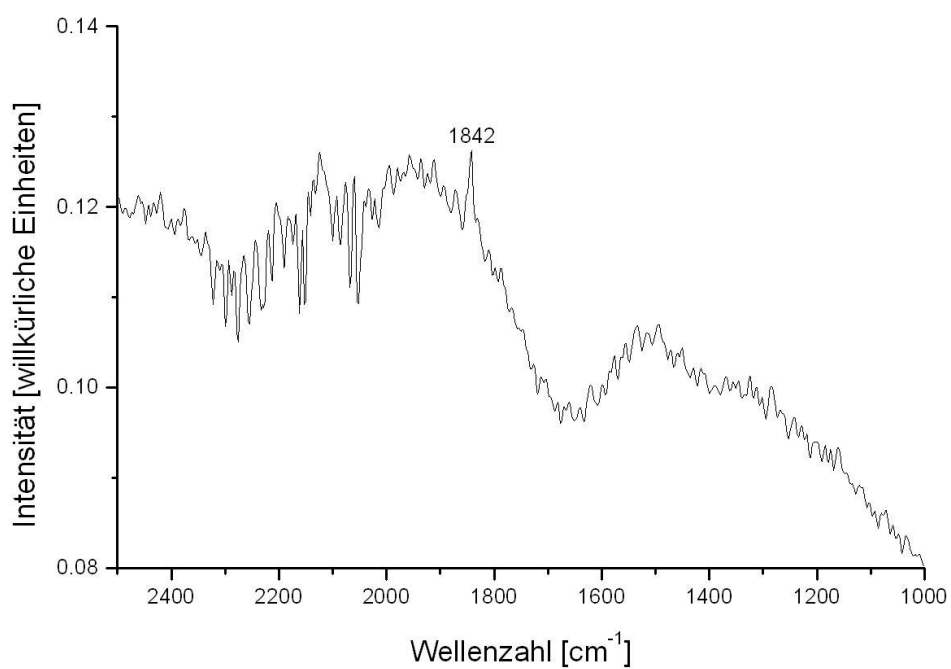


Abbildung 8.23: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von RbNaPdC₂.

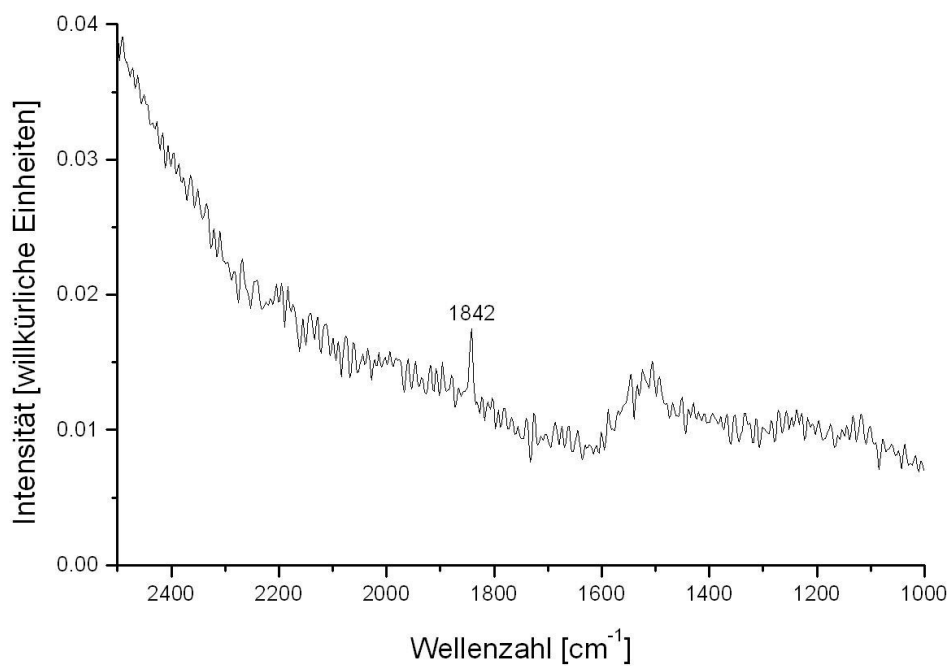


Abbildung 8.24: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von RbKPdC₂.

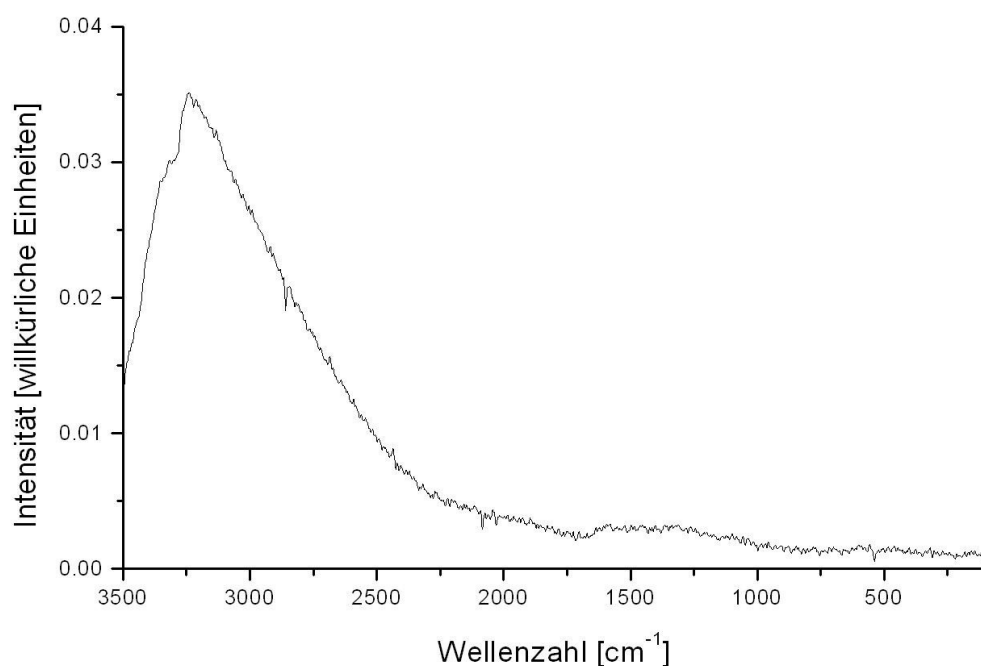


Abbildung 8.25: Raman-Spektrum des Rückstandes aus der Reaktion von Na_2C_2 mit Tetrabrommethan.

8.3.DTA/TG-Messungen

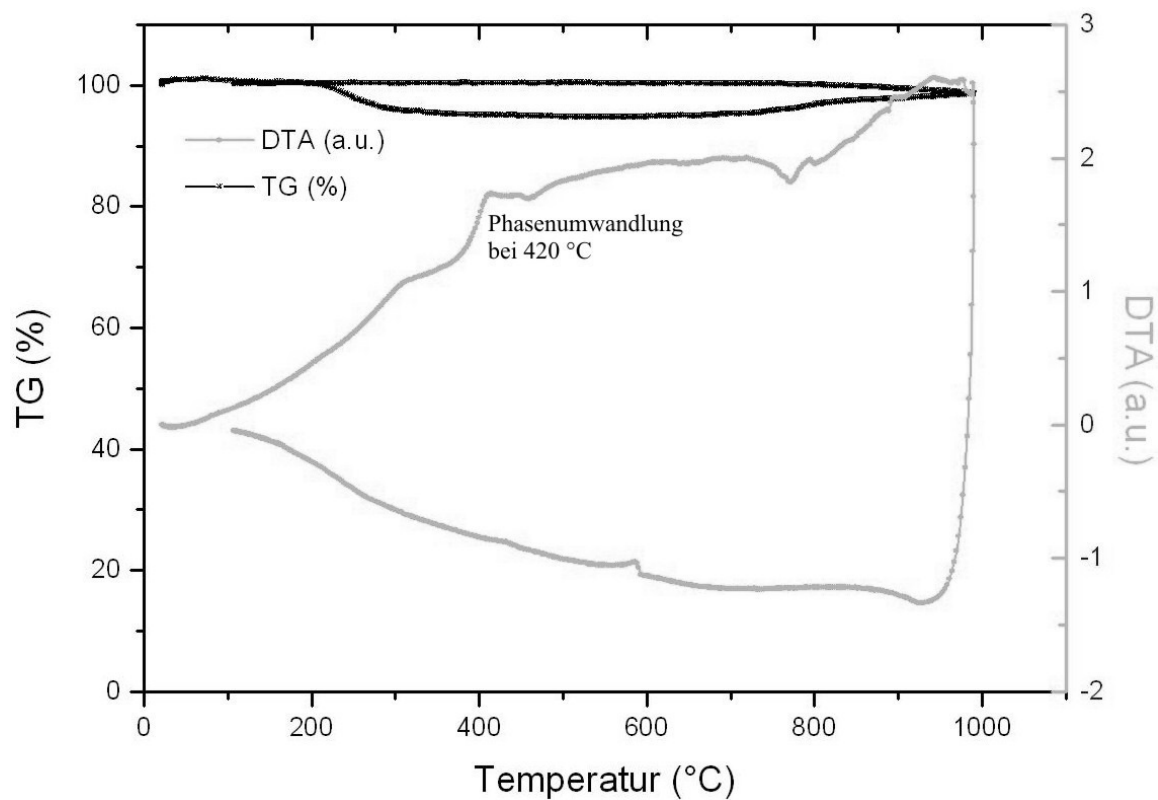


Abbildung 8.26: DTA/TG-Messung von Li_2C_2 (Heizkurve von Raumtemperatur bis 1000°C, Kühlkurve von 1000°C bis 100°C).

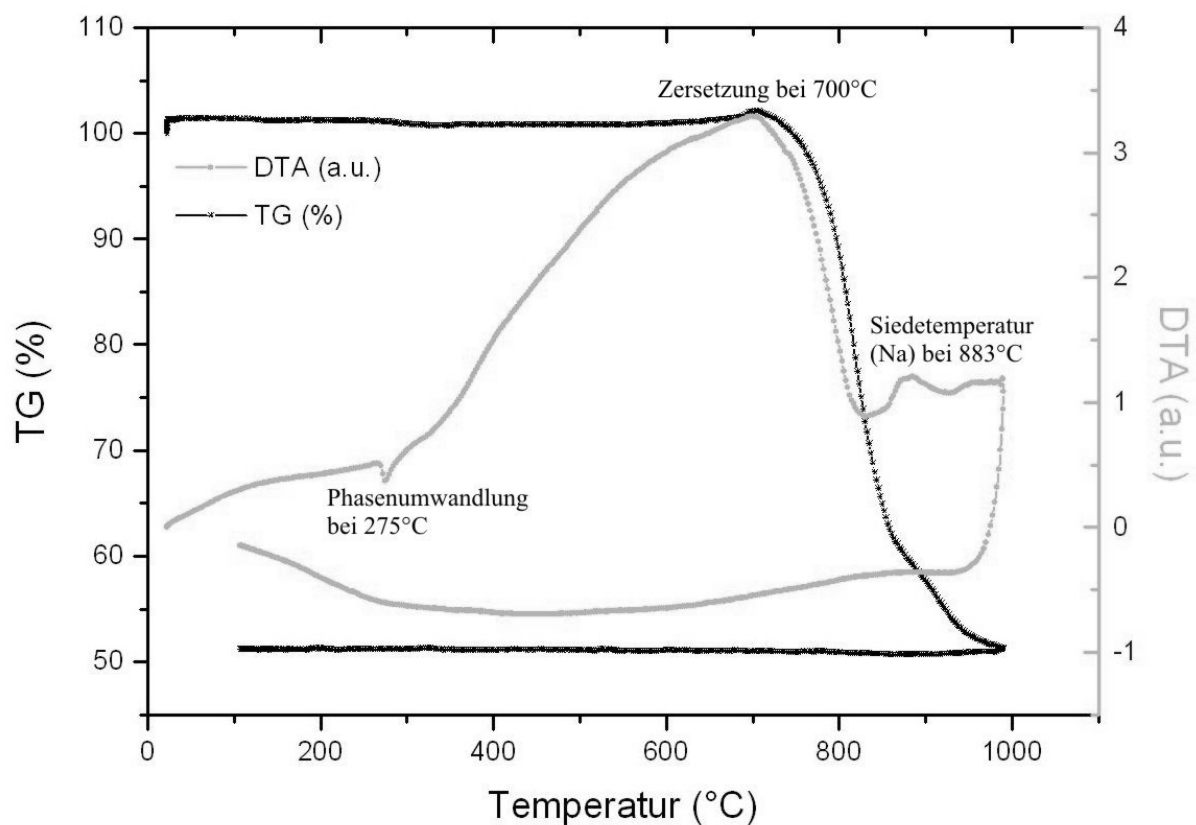


Abbildung 8.27: DTA/TG-Messung von Na_2C_2 (Heizkurve von Raumtemperatur bis 1000°C, Kühlkurve von 1000°C bis 100°C).

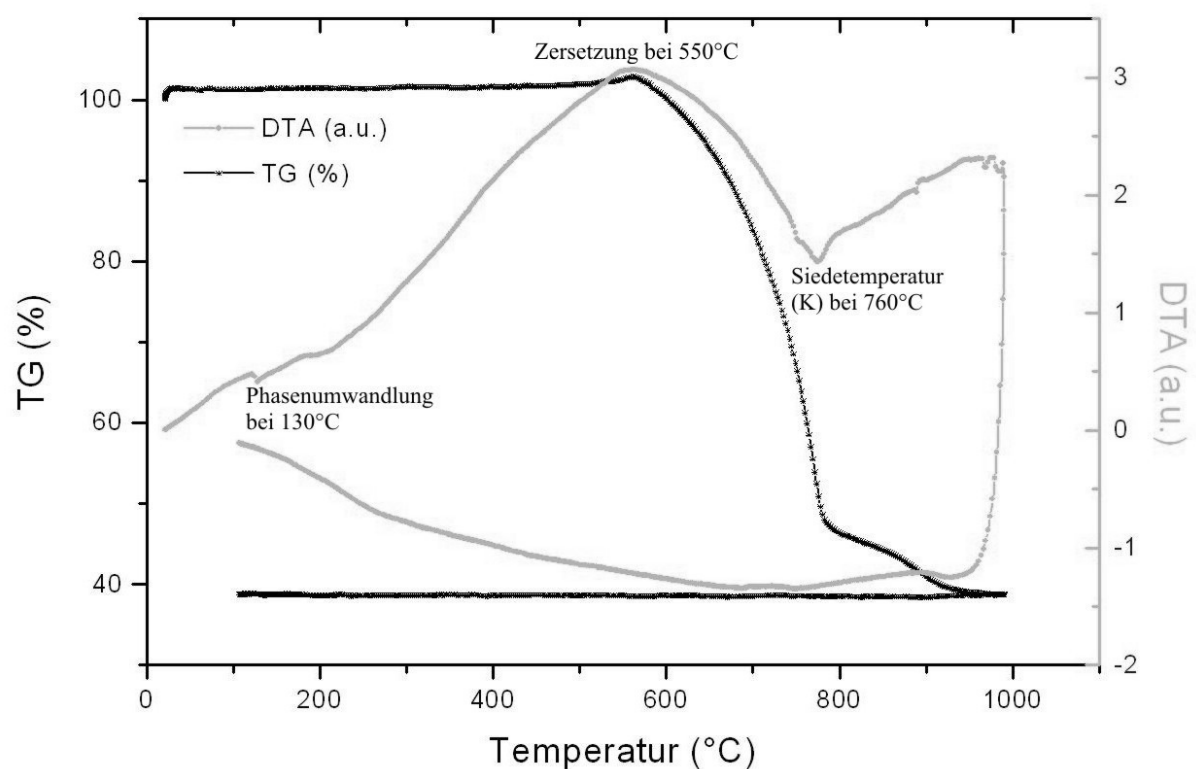


Abbildung 8.28: DTA/TG-Messung von K_2C_2 (Heizkurve von Raumtemperatur bis 1000°C, Kühlkurve von 1000°C bis 100°C).

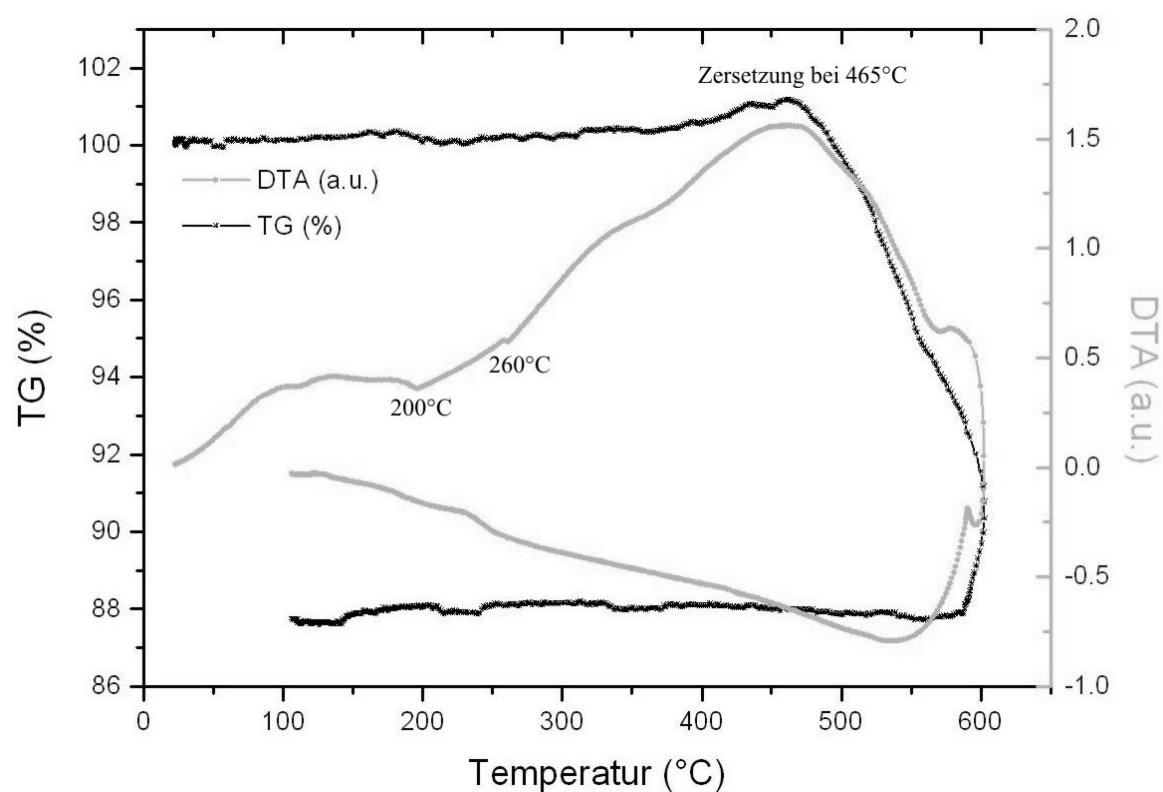


Abbildung 8.29: DTA/TG-Messung von KNaC_2 (Heizkurve von Raumtemperatur bis 600°C, Kühlkurve von 600°C bis 100°C).

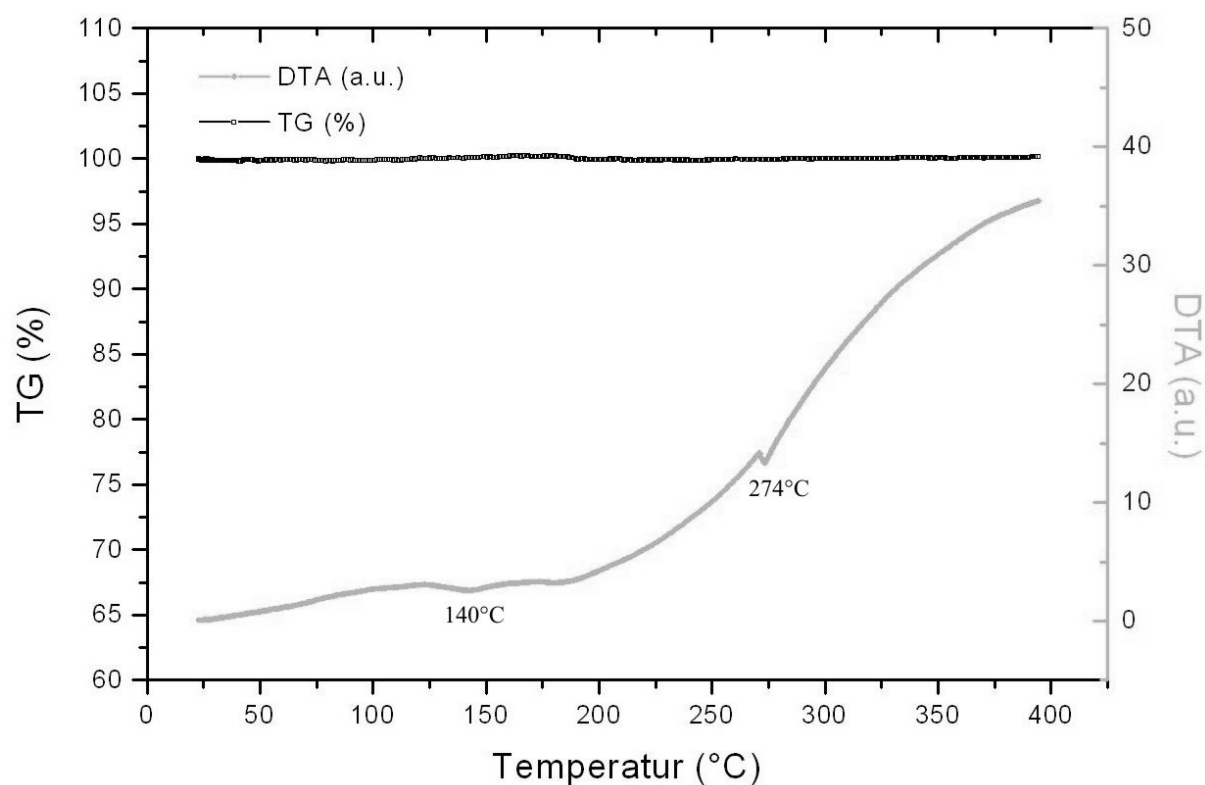


Abbildung 8.30: DTA/TG-Messung von RbNaC_2 (Heizkurve von Raumtemperatur bis 400°C).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst gilt mein ganz besonderer Dank Prof. Dr. Uwe Ruschewitz für die Bereitstellung und hervorragende wissenschaftliche Betreuung dieses interessanten Themas, für die Schaffung idealer Rahmenbedingungen und für sein vollstes Vertrauen. Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer sei herzlichst für die Übernahme des zweiten Gutachtens gedankt. Bei Herrn Prof. Dr. Ladislav Bohatý bedanke ich mich für die Übernahme des Disputationsvorsitzes. Herrn Dr. Volker von der Gönna danke ich für die Schriftführung.

Priv.-Doz. Dr. Ulrich Schwarz am MPI für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden danke ich für die schönen Messungen der diffusen Reflexion.

Ronald Smith und Winfried Kockelmann gilt mein Dank für die fantastischen Neutronenbeugungsuntersuchungen am ISIS des Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire (UK).

Peter Kliesen möchte ich für die DTA/TG-Messungen und die Aufnahme der Raman- und IR-Spektren danken.

Horst Schumacher und Thomas Fischer danke ich für die temperaturabhängigen Röntgenbeugungsexperimente.

Andrea Schuy und Pascal Link gilt mein Dank für die Durchsicht und Korrektur dieser Arbeit.

Meinem unvergleichlichen Arbeitskreis danke ich herzlichst für das Ertragen meiner Gitarrenseitenschwingungen sowie für regelmäßige Bewegungseinheiten am Kickertisch und auf dem Squashfeld.

Dem gesamten AK Klein sei für das gute nachbarschaftliche Verhältnis gedankt.

Der allergrößte Dank gilt jedoch meinen Eltern, die mich völlig selbstlos in jeder Hinsicht unterstützt und mir vollstes Vertrauen geschenkt haben. Danke!

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt habe, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von den angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz betreut worden.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Heinrich Billetter
Geburtsdatum:	09.02.1977
Geburtsort:	Köln
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig, eine Tochter, 17.09.2008

Schulausbildung:

1983 –1987	Theodor-Heuss-Grundschule, Kerpen
1987 –1996	Tagesheimgymnasium (THG), Kerpen

Zivildienst:

1996 –1997	Zivildienst im Alten- und Pflegeheim St. Josef-Haus, Buir
------------	---

Hochschulstudium:

10/1997 – 12/2000	Chemie Grundstudium an der Universität zu Köln
12/2000	Diplom-Vorprüfung Fachrichtung Chemie
12/2000 – 07/2005	Chemie Hauptstudium an der Universität zu Köln
02/2005	Diplom-Hauptprüfung Fachrichtung Chemie
02/2005 – 07/2005	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
08/2005 – 04/2010	Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
02/2010	Abgabe der Dissertation
19.04.2010	Tag der mündlichen Prüfung